

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

141. BAND

VIERTES HEFT

MIT 23 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostensersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland;

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 141	Inhaltsverzeichnis.	Heft 4
	Originalabhandlungen.	Seite
	Wittmann, G., Die potentiometrische Bestimmung von Eisen(II) mit Kaliumhexacyanoferrat(III). Mit 6 Textabbildungen	241
	Nielsen, W., u. G. Böltz, Eine neue photometrische Eisenbestimmung. Mit 4 Textabbildungen	247
	Reichard, O., u. H. Gspahn, Neue Wege zur Bestimmung von Glycerin in Wein und weinähnlichen Erzeugnissen. Mit 10 Textabbildungen	252
	Zimmer, H., Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff	272
	Henglein, A., G. Schrader u. R. Mühlmann, Quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung des Isomerenverhältnisses in dem System-Insectid „Systox“. Mit 3 Textabbildungen	276

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenausschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die potentiometrische Bestimmung von Eisen(II) mit Kaliumhexacyanoferrat(III).

Von
G. WITTMANN.

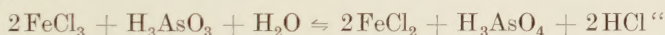
Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. Dezember 1953.)

Für die Bestimmung von Eisen(II) ist es wünschenswert, eine Methode zu haben, die nicht gleichzeitig auf dreiwertiges Arsen anspricht.

Die bekannten oxydimetrischen Methoden (Jod, Permanganat, Bromat, Jodat mit ClJ-Zusatz, Metaperjodat, Chloramin) zur Bestimmung von arseniger Säure werden durch dreiwertiges Eisen nicht gestört, sehr wohl aber durch zweiwertiges Eisen, das in saurer Lösung von den genannten Oxydationsmitteln mit erfaßt wird. Auch in hydrogencarbonat-alkalischer Lösung werden sowohl zweiwertiges Eisen als auch arsenige Säure quantitativ durch Jod oxydiert.

In einer interessanten Arbeit: „Über die Statik und Kinetik der Reaktion:



benutzten K. JELLINEK und L. WINOGRADOFF² im Jahre 1924 zur Fällung des zweiwertigen Eisens Kaliumcyanoferrat(III). Der Niederschlag wird abzentrifugiert und mit weiterer Cyanoferrat(III)-Lösung zwecks Auslaugung der adsorbierten arsenigen Säure aufgewirbelt und nochmals zentrifugiert. Die ursprüngliche Lösung und die Waschlösung werden über das gleiche Filter filtriert und in dem gemeinsamen Filtrat wird die arsenige Säure mit Jod in Gegenwart von Hydrogencarbonat titriert. In einer zweiten Titration wird die Summe von Eisen(II) und arseniger Säure in der Ausgangslösung bestimmt.

Da die Bestimmung des zweiwertigen Eisens mit $\alpha\alpha'$ -Dipyridyl nach GRAT-CABANAC¹ teuer ist und ein Photometer erfordert, wurde versucht, die von K. JELLINEK und L. WINOGRADOFF benutzte Reaktion zu einem quantitativen Verfahren umzugestalten, obwohl HEDRICH⁴ vergeblich versucht hat, mit Cyanoferrat(III) potentiometrische Titrations durchzuführen und für diesen negativen Befund auch eine theoretische Erklärung gibt.

In Abb. 1 (S. 242) sind Potentialkurven wiedergegeben, die bei Titrationsen von je 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -

Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration gewonnen wurden. Als Meßbrücke diente ein „Pehavi“ von Hartmann & Braun. Elektroden waren ein Platindraht und die gesätt. Kalomelektrode. Sämtliche Lösungen, die bei der Titration verwendet wurden, hatte man unter sauerstofffreiem Stickstoff ausgekocht und aufbewahrt. Außerdem wurde in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre titriert. [Der Stick-

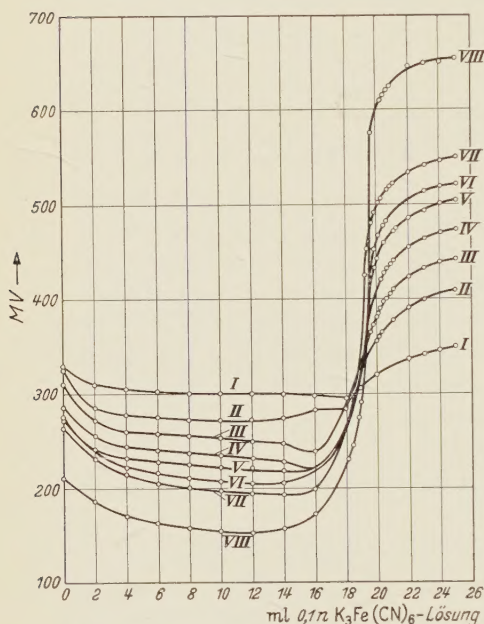


Abb. 1.

Abb. 1. Titrationskurven von 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n Kaliumcyanoferrat(III)-lösung.

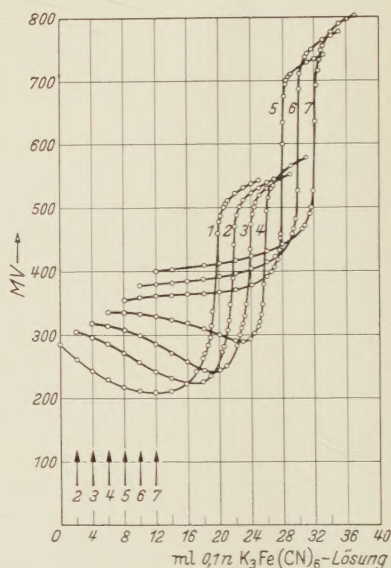


Abb. 2.

Kurve 1: 100 ml H_2O

„ 2: 90 „ „ + 10 ml 12% ige Salzsäure

„ 3: 80 „ „ + 20 „ „ „ „

„ 4: 60 „ „ + 40 „ „ „ „

Kurve 5: 40 ml H_2O + 60 ml 12% ige Salzsäure

„ 6: 20 „ „ + 80 „ „ „ „

„ 7: 100 „ „ „ „ „ „

„ 8: 100 „ 20% ige Salzsäure

Abb. 2. Titrationskurven von 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n Kaliumcyanoferrat(III)-lösungen in 100 ml 12% iger Salzsäure.

Kurve 1: 0,1 ml $FeCl_3$ -Lösung. Keine Flocken

„ 2: 0,5 „ „ „ „ „

„ 3: 1,0 „ „ „ „ „

„ 4: 2,0 „ „ „ „ „

Kurve 5: 5,0 ml $FeCl_3$ -Lösung. Flocken!

„ 6: 10,0 „ „ „ „ „

„ 7: 20,0 „ „ „ „ „

Ganz kleine Flocken!

stoff wurde mit Cu bei $200^\circ C$ vom Restsauerstoff befreit (F. R. MEYER und G. RONGE³). Der Restsauerstoffgehalt liegt bei diesem Verfahren bei $4 \cdot 10^{-5} \% O_2$.]

Aus Abb. 1 geht hervor, daß mit steigender Salzsäurekonzentration in der Nähe des Äquivalenzpunktes ein steigender Potentialsprung auftritt. Die größte Steilheit der Potentialkurven liegt dabei nicht immer

an der gleichen Stelle: mit größerer Säurekonzentration tritt eine Verschiebung zu höheren Werten ein. Die Äquivalenzpunkte ergeben sich aus Abb. 1 für 20 ml 0,1 n $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung*:

in 100 ml H_2O	= 19,0 ml 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung
.. 90 .. + 10 ml HCl (12%)	= 19,0 .. 0,1 n ..
.. 80 .. + 20 .. (12%)	= 19,0 .. 0,1 n ..
.. 60 .. + 40 .. (12%)	= 19,0 .. 0,1 n ..
.. 40 .. + 60 .. (12%)	= 19,2 .. 0,1 n ..
.. 20 .. + 80 .. (12%)	= 19,2 .. 0,1 n ..
.. 100 .. (12%)	= 19,2 .. 0,1 n ..
.. 100 .. (20%)	= 19,5 .. 0,1 n ..

Das würde bedeuten, daß die $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung einen von der Säurekonzentration abhängigen Titer hätte.

In Abb. 2 sind die Titrationskurven von je 20 ml 0,1 n $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung mit 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung in 100 ml 12% iger Salzsäure unter Zusatz von steigenden Eisen(III)-chloridmengen eingezeichnet. Und zwar wurde eine Lösung von Eisen(III)-chlorid verwendet, die im Liter 10 g Fe enthält.

Die Äquivalenzpunkte lagen bei diesen Titrationen bei folgenden Punkten:

mit 0,1 ml FeCl_3 -Lösung	bei 19,7 ml 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung
.. 0,5 ..	.. 19,7 .. 0,1 n ..
.. 1,0 ..	.. 19,7 .. 0,1 n ..
.. 2,0 ..	.. 19,8 .. 0,1 n ..
.. 5,0 ..	.. 19,9 .. 0,1 n ..
.. 10,0 ..	.. 19,9 .. 0,1 n ..
.. 20,0 ..	.. 19,9 .. 0,1 n ..

Bei den einzelnen Titrationen fällt auf, daß bei einem Zusatz von 2,0 ml FeCl_3 -Lösung vom ersten Tropfen Cyanoferrat(III)-lösung an blaue Flocken ausfallen, während bei nur 0,1; 0,5 und 1 ml Eisen(III)-chloridzusatz keine Flockenbildung stattfindet. Auch bei den größeren Zusätzen von Eisen(III)-chlorid tritt Flockenbildung auf. Ein genügend großer Eisen(III)-chloridzusatz wirkt also flockend auf das gebildete Eisen(II)-eisen(III)-cyanid. Das heißt, an seiner Oberfläche werden Fe^{3+} -Ionen gebunden. Daß FeCl_3 erst ab einer gewissen Konzentration flockend wirkt, hat 2 Gründe:

1. steht das dreiwertige mit dem zweiwertigen Eisen bezüglich der Adsorption in Konkurrenz und

2. wird etwas dreiwertiges Eisen durch Cyanoferrat(II) verbraucht, das immer in Spuren im Cyanoferrat(III) vorhanden ist.

(Die Flockung läßt sich besonders gut bei starker Verdünnung der fertig titrierten Flüssigkeit beobachten. Bei den kleinen FeCl_3 -Zusätzen

* Verwendet wurde eine 0,1 n Lösung von $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

tritt nach Verdünnung Flockung in mehreren Tagen ein: Je kleiner der FeCl_3 -Zusatz, um so länger ist die Zeitdauer bis zur Flockung.)

Belegen lassen sich diese beiden Vorgänge durch die Abb. 3 und 4. Bei den Titrationen in Abb. 3 wurden 0,1 ml FeCl_3 -, bei den Titrationen in Abb. 4 wurden 3,0 ml FeCl_3 -Lösung zugesetzt.

In Abb. 3 zeigt das abfallende Potential lange vor dem Äquivalenzpunkt an, wie Fe^{III} -Ionen durch die Spuren Kaliumcyanoferrat(II) ab-

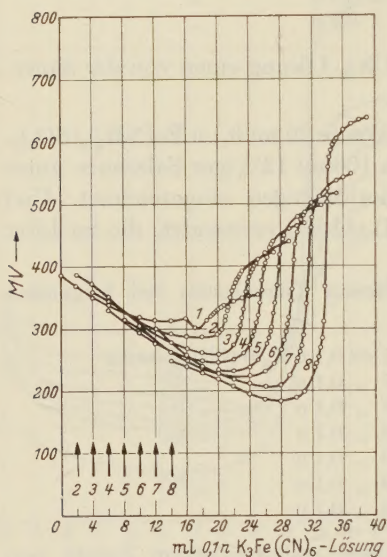


Abb. 3.

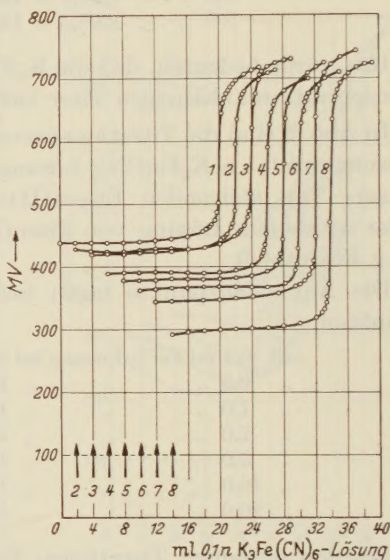


Abb. 4.

Abb. 3. Titrationskurven von 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung mit jeweils 0,1 ml Eisen(III)-chloridlösung.

Kurve 1: 100 ml H_2O	Kurve 5: 40 ml H_2O + 60 ml 12%ige Salzsäure
" 2: 90 " " + 10 ml 12%ige Salzsäure	" 6: 20 " " + 80 " " "
" 3: 80 " " + 20 " " "	" 7: 100 " " "
" 4: 60 " " + 40 " " "	" 8: 100 " 20%ige "

Abb. 4. Titrationskurven von 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit jeweils 3,0 ml Eisen(III)-chloridlösung mit 0,1 n Kaliumcyanoferrat(III)-lösung.

Kurve 1: 100 ml H_2O	Kurve 5: 40 ml H_2O + 60 ml 12%ige Salzsäure
" 2: 90 " " + 10 ml 12%ige Salzsäure	" 6: 20 " " + 80 " " "
" 3: 80 " " + 20 " " "	" 7: 100 " " "
" 4: 60 " " + 40 " " "	" 8: 100 " 20%ige "

gefangen werden; zur Adsorption stehen nur Eisen(II)-Ionen zur Verfügung. Die spezifische Adsorption von Eisen(II)-Ionen ist aber von der Salzsäurekonzentration abhängig: daher mit steigender Salzsäurekonzentration steigender Titer, und zwar in dem Maß, wie die Salzsäurekonzentration die Adsorption von Eisen(II)-Ionen vermindert.

Bei 0,1 ml FeCl_3 -Lösung ergeben sich folgende Äquivalenzpunkte:

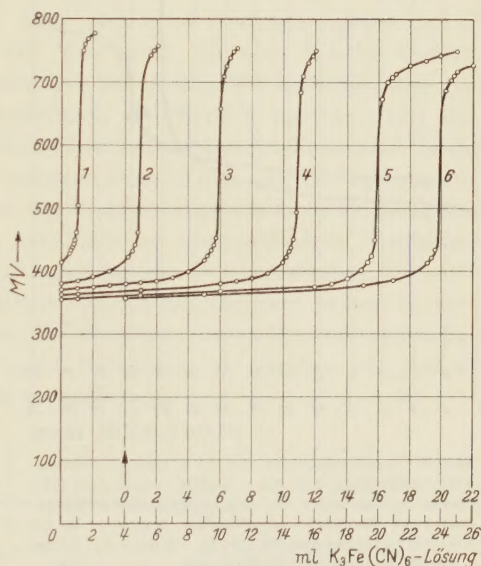
in 100 ml H_2O	= 19,0 ml 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung
„ 90 „ „ + 10 ml HCl (12%)	= 19,2 „ 0,1 n „
„ 80 „ „ + 20 „ „ (12%)	= 19,4 „ 0,1 n „
„ 60 „ „ + 40 „ „ (12%)	= 19,5 „ 0,1 n „
„ 40 „ „ + 60 „ „ (12%)	= 19,5 „ 0,1 n „
„ 20 „ „ + 80 „ „ (12%)	= 19,5 „ 0,1 n „
„ „ „ + 100 „ „ (12%)	= 19,6 „ 0,1 n „
„ „ „ + 100 „ „ (20%)	= 19,7 „ 0,1 n „

Dagegen zeigen die Titrationskurven in Abb. 4 einen von der Salzsäurekonzentration unabhängigen Verbrauch, da eine genügend hohe Fe^{III} -Ionenkonzentration eine Eisen(II)-Ionenadsorption verhindert. Die Höhe eines genügenden Eisen(III)-chloridzusatzes ist also abhängig vom Eisen(II)-cyanidgehalt des Kaliumcyanoferrats(III).

Für die Genauigkeit der Titration ist jetzt nur noch der Nachweis der Proportionalität zu liefern. Dies ist in Abb. 5 gezeigt.

Abb. 5. Titration von 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung in Gegenwart von 100 ml 12% iger Salzsäure und 5 ml FeCl_3 -Lösung. Zusatz zur letzten Titration: 5 ml 0,1 n As_2O_3 -Lösung.

Kurve 1: 1 ml Fe^{II} -Lösung. Kurve 2: 5 ml Fe^{II} -Lösung. Kurve 3: 10 ml Fe^{II} -Lösung. Kurve 4: 15 ml Fe^{II} -Lösung. Kurve 5: 20 ml Fe^{II} -Lösung. Kurve 6: 20 ml Fe^{II} -Lösung + 5 ml 0,1 n As_2O_3 -Lösung.



Es ergeben sich für:

1,0 ml 0,1 n $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung	= 1,05 ml 0,1 n $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung
5,0 „ 0,1 n „	= 4,9 „ 0,1 n „
10,0 „ 0,1 n „	= 9,9 „ 0,1 n „
15,0 „ 0,1 n „	= 14,9 „ 0,1 n „
20,0 „ 0,1 n „	= 19,9 „ 0,1 n „

Das bedeutet eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, daß keine besonders geeichten Büretten und Pipetten verwendet wurden und keine Vorsichtsmaßnahmen, abgesehen von den Vorkehrungen wegen der Sauerstoffempfindlichkeit reiner Eisen(II)-salzlösungen, getroffen wurden.

Die angeführte Titrationsmethode für zweiwertiges Eisen ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Methode nicht auf arsenige Säure

anspricht, wie aus der letzten Titrationskurve von Abb. 5 hervorgeht, die unter Zusatz von 5 ml 0,1 n As_2O_3 -Lösung an 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung aufgenommen wurde.

Die Methode gestattet auch in Gegenwart von Zink, Kupfer, Blei, Mangan, Kobalt, Nickel, Cadmium und Antimon zweiwertiges Eisen zu titrieren. Damit ist die Methode besonders geeignet für die Pyrit-abbrand-Analyse. In Abb. 6 sind zwei Titrationskurven wiedergegeben.

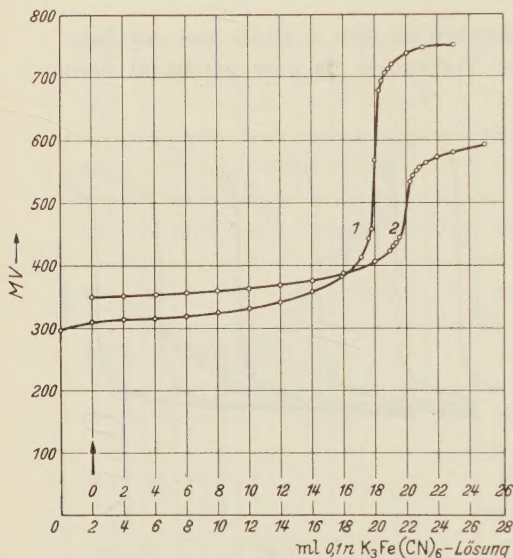


Abb. 6. Titrationskurven von 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung mit 0,1 n Kaliumcyanoferrat(III)-lösung in Gegenwart von 100 ml 12% iger Salzsäure und 5 ml Eisen(III)-chloridlösung. Kurve 1: 20 ml Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung. Kurve 2: 20 ml Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung + die im Text aufgeführten Zusätze.

Je 20 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung werden titriert. Bei der Titration 2 sind außerdem je 5 ml 0,1 n Lösung von Zinkacetat, Kupfersulfat, Mangan(II)-sulfat, Kobalt(II)-chlorid, Nickelsulfat, Cadmiumacetat, arsenige Säure, Antimon(III)-chlorid und 5 ml gesättigte Blei(II)-chloridlösung zugesetzt.

Mit dieser Methode läßt sich auch 5wertiges Vanadin bestimmen. Man legt Eisen(II)-salz vor, läßt aus einer Pipette die Vanadatlösung zufließen und titriert mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung zurück.

Zur genauen Titerstellung verwendet man am besten Carbonyleisen, das in unter Reinstickstoff ausgekochter Salzsäure gelöst wird. Aus mehreren Titerstellungen er-

gibt sich, daß die Kaliumcyanoferrat(III)-lösung, in braunen Glasflaschen aufbewahrt, einen über mehrere Monate konstanten Titer hat.

Literatur.

- ¹ GRAT-CABANAC, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 116 (1951); vgl. diese Z. **137**, 294 (1952/53). — ² JELLINEK, K., u. L. WINOGRADOFF: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **30**, 477 (1924). — ³ MEYER, F.-R., u. G. RONGE: Angew. Chem. **52**, 637 (1939). — ⁴ Vgl. MÜLLER, E.: Elektrometrische Maßanalyse, 7. Aufl., S. 163—164.

Dr. G. WITTMANN, Ludwigshafen a. Rhein, Hanserstraße 6a.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung,
Laucherthal.

Eine neue photometrische Eisenbestimmung.

Von

WALTER NIELSCH und GERHARD BÖLTZ.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1953.)

Für die colorimetrische bzw. photometrische Bestimmung des Eisens stehen zahlreiche Reaktionen zur Verfügung, die aber bei der vielfältigen Anwendung der Betriebsanalyse durch ihre Störanfälligkeit gegen Begleitelemente häufig Vortrennungen erforderlich machen. Auf der Suche nach geeigneten Reaktionen für die Betriebsschnellanalyse¹ haben wir auch die Weinsäure unter anderen Reagenzien auf die Eignung für diese Zwecke geprüft. Wir haben die Weinsäure gewählt, da die Reaktion mit Eisen(III)-salzen ziemlich spezifisch ist und außerdem Weinsäure mit vielen Metallsalzen Verbindungen bildet, die es gestatten, Trübungen oder die Gefahr des Ausfallens von schwer löslichen Salzen zu vermeiden. Da unseres Wissens eine Beschreibung dieser Bestimmungsmöglichkeit in der Literatur noch nicht vorhanden ist, glauben wir, daß es gerechtfertigt ist, hierüber kurz zu berichten.

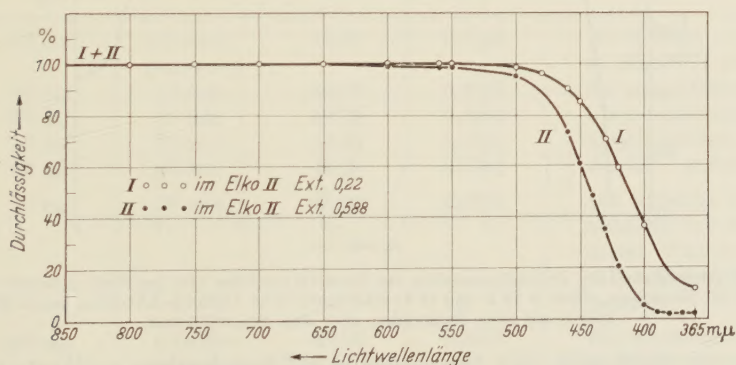


Abb. 1. Durchlässigkeitskurven von Eisen(III)-salz mit Weinsäure in 2 cm-Küvetten, aufgenommen mit Spektralphotometer M 4, Zeiss/Oberkochen.

Durchlässigkeitskurve des Eisen(III)-tartratkomplexes.

Es wurden Lösungen von etwa 500 μg bis 2500 μg Eisen in Form des Eisen(III)-nitrates mit je 4 g Weinsäure und 2 g Ammoniumnitrat auf 100 ml im Meßkolben aufgefüllt. Diese so erhaltenen, gelb gefärbten

Lösungen wurden im Glasspektralphotometer M 4, Zeiß/Oberkochen, auf ihre Durchlässigkeit bei verschiedenen Lichtwellenlängen in der 2,00 cm-Küvette geprüft. Das erhaltene Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 1 (S. 247) wiedergegeben. Man ersieht aus der Durchlässigkeitskurve, daß das Absorptionsmaximum im Bereich von 365—405 m μ liegt. Es muß daher möglich sein, mit einem geeigneten Filterphotometer, z. B. ELKO II, derartige Lösungen einer photometrischen Messung zu unterziehen.

Vorversuche zur Ermittlung des p_H -Bereiches.

Da die Ausbildung der Gelbfärbung des Eisen(III)-tartrates abhängig vom p_H -Wert ist, wurden einige Vorversuche zur Orientierung durchgeführt, um den näher zu untersuchenden Bereich zu ermitteln. Es zeigte sich, daß die Färbung im p_H -Bereich 3—7 intensiv ist. Bei $p_H < 0,5$ und $p_H \sim 8$ läßt die Färbung nach und geht im stark alkalischen Gebiet ($p_H \sim 11$) ziemlich zurück. Die genaue Messung der Extinktionswerte erfolgte auf Grund dieser Vorversuche im p_H -Bereich 0,5—7,0.

Abhängigkeit des Extinktionsmoduls vom p_H -Wert.

Eine Eisen(III)-salzlösung mit etwa 1000 μ g Eisen in 100 ml Wasser, die noch 4 g Weinsäure und 2 g Ammoniumnitrat enthielt, wurde mit

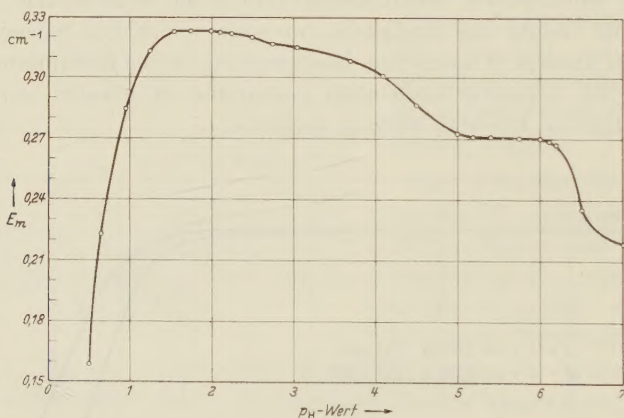


Abb. 2. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls des Eisen(III)-tartrats vom p_H -Wert, gemessen mit ELKO II, Glühlampe, Filter S 38 E und (UV)-Kondensor II in 1,000 cm-Küvetten, gegen Blindlösung mit allen Reagenzien, aber ohne Eisen(III)-salz.

Hilfe von Ammoniak oder Salpetersäure auf verschiedene p_H -Werte eingestellt. Die p_H -Werte wurden hierbei elektrometrisch mit einer Glaselektrode ermittelt.

Wie man aus Abb. 2 ersieht, ergeben sich 2 p_H -Bereiche, in denen der Extinktionsmodul konstant ist oder zumindest praktisch als konstant angesprochen werden kann, nämlich $p_H = 1,55$ —2,00 und $p_H = 5,00$ bis 5,75.

Bei der Durchführung der Durchlässigkeitsmessungen im ELKO II zeigte sich bei den Eisen(III)-tartratlösungen im pH-Bereich 1,55—2,00 ein deutliches Absinken des Extinktionsmoduls während der Messung. Die sich hierbei abspielende Störreaktion photochemischer Art ist höchst unerwünscht. Es wurde daher versucht, die Färbung des Eisen(III)-tartrates in diesem pH-Bereich zu stabilisieren.

Stabilisierung der Färbung der Eisen(III)-tartratlösung.

Es wurde vermutet, daß es sich bei dem Absinken des Extinktionsmoduls um eine photochemische Reaktion handelt, wobei ein Teil des Eisen(III)-tartrates durch photochemischen Zerfall der Weinsäure zur Eisen(II)-verbindung reduziert wird. Lösungen im Dunkeln aufbewahrt zeigten auch tatsächlich fast kein Absinken des Extinktionsmoduls. Hydrazinverbindungen wirken auf das Absinken im Licht stark beschleunigend. Es wurden verschiedene Reagenzien zur Stabilisierung herangezogen. Hiervon erwies sich Natriumperjodat als besonders geeignet, wie aus der nachstehenden Tab. 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

Meßbedingung: ELKO II, Glühlampe, UV-Kondensor, Filter S 38 E, 1,000 cm-Küvetten gegen Blindlösung (wie Abb. 2).

Angewandte Lösung: $\sim 10 \mu\text{g}$ Eisen (als Eisen(III)-nitrat) je ml Lösung bei einem Volumen von 100 ml mit 5 g Weinsäure, 2 g Ammoniumnitrat und 10 mg Natriumperjodat bzw. 100 mg Natriumperjodat.

Lösung mit Perjodatzusatz von	Zeit	Durchlässigkeit in % abgelesen	Extinktions- modul berechnet	Bemerkungen
10 mg	0 (sofort gemessen)	48,29	0,3161	Die Küvetten wurden im ELKO II während der angegebenen War- tezeit außerhalb des Strahlenganges (also dunkel) aufbewahrt.
10 mg	5 min	48,29	0,3161	
10 mg	10 min	48,30	0,3161	
10 mg	15 min	48,30	0,3161	
10 mg	20 min	48,29	0,3161	
10 mg	20 min	48,30	0,3161	Die Küvetten wurden während der angege- benen Wartezeit im vollen Tageslicht auf- bewahrt.
100 mg	0 (sofort gemessen)	48,29	0,3161	Die Küvetten wurden im ELKO II während der angegebenen War- tezeit außerhalb des Strahlenganges (also dunkel) aufbewahrt.
100 mg	5 min	48,29	0,3161	
100 mg	10 min	48,30	0,3161	

Man erkennt, daß bereits 10 mg Natriumperjodat genügen, um den Extinktionsmodul konstant zu halten. Ein Überschuß von Natriumper-

jodat bis 100 mg ist unschädlich. Der Extinktionsmodul ist sofort nach Zugabe der Reagenzien konstant, so daß keine Wartezeit erforderlich ist, was für die praktische Verwendung in der Betriebsschnellanalyse von besonderer Bedeutung ist. Die Färbung ist durch den Perjodatumsatz gegen Tages- und Meßlicht unempfindlich geworden.

Dosierung der Weinsäure.

Da man bei Betriebsschnellanalysen die Reagenslösungen zweckmäßig zur Zeitersparnis mit Kippipetten zusetzt, deren Genauigkeit ungefähr ± 1 ml beträgt, war noch zu untersuchen, ob wechselnde Mengen Weinsäure einen erheblichen Einfluß auf die Ausbildung des Extinktionsmoduls ausüben, wobei auch verschiedene pH-Werte zu berücksichtigen

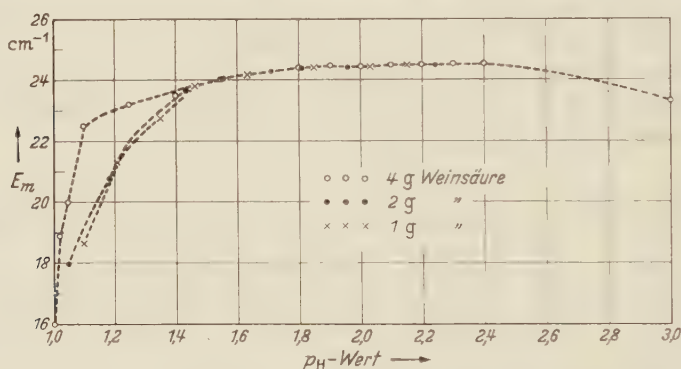


Abb. 3. * Eisenbestimmung: Abhängigkeit vom pH-Wert der Weinsäurekonzentration, 1,00 cm-Küvette, $\sim 0,5$ mg Eisen in 100 ml, Filter S 38 E, Glühlampe.

* Druckfehlerberichtigung: Die Ordinatenwerte in Abb. 3 sollen richtig lauten: 0,16, 0,18, 0,20, 0,22, 0,24, 0,26.

waren. Die erhaltenen Meßergebnisse zu diesen Versuchen sind in Abb. 3 zusammengefaßt.

Man ersieht daraus, daß Zusätze von wechselnden Mengen Weinsäure als färbendem Reagens zu Eisen(III)-nitrat, bei jeweils konstantem pH-Wert, im gewählten Bereich für die Analysenausführung, von $\text{pH} = 1,55$ —2,00, keine Änderung des Extinktionsmoduls hervorrufen. Es bestehen daher keine Bedenken, die Weinsäure wie auch die Perjodatlösung mit einer Kippipette zuzusetzen.

Aufstellung der Eichkurve für den pH-Bereich 1,55—2,00.

Es wurde eine Eisenstammlösung durch Auflösen von 0,5000 g reinem Eisen mit Salpetersäure hergestellt und auf 100 ml aufgefüllt. Mit Hilfe einer geeichten Mikrobürette wurden steigende Mengen Eisen(III)-salzlösung jeweils in einen 100 ml-Kolben gegeben und zur Marke aufgefüllt. Hiervon wurden wieder Teilmengen entnommen, die zur Analyse verwendet wurden, so daß es möglich war, die Eichpunkte mehrfach kontrollieren zu können. Als Zusätze wurden 5 g Weinsäure, 2 g Ammoniumnitrat und 10 mg Natriumperjodat für 100 ml Analysenlösung ver-

wendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4 mitgeteilt. Es handelt sich hierbei um Einzelmessergebnisse und nicht um Mittelwerte aus mehreren Messungen oder Ausführungen.

Die Eichpunkte liegen, wie man sieht, sehr schön auf einer Eichkurve. Die Differenzen bei einzelnen Werten überschreiten aber nicht eine Abweichung von $\pm 0,01$ mg Eisen. Hieraus geht hervor, daß es möglich ist, das Eisen nach dem beschriebenen Verfahren mit genügender Genauigkeit photometrisch bestimmen zu können.

Die Eichkurve ist leicht gekrümmt. Bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes muß man daraus schließen, daß die spektrale Reinheit der Kombination S 38 E

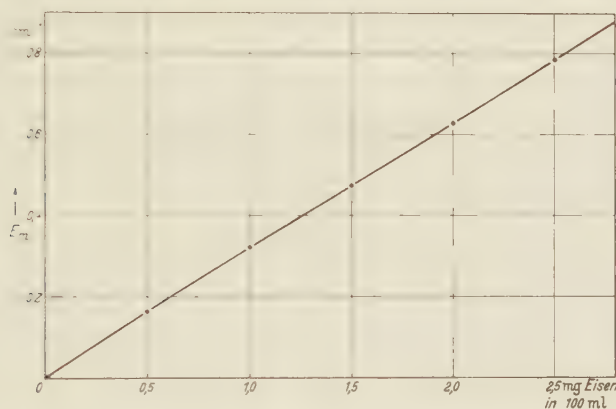


Abb. 4. Eichkurve für die Eisenbestimmung als Eisen(III)-tartratkomplex bei p_H 1,55—2,00 mit ELKO II, Glühlampe, (UV)-Kondensor II, Filter S 38 E, 1,000 cm-Küvetten gegen Blindlösung (vgl. Abb. 2).

und Glühlampe für die Messung nicht genügt. Das ist leicht einzusehen, wenn man den steilen Anstieg der Extinktion bei $400\text{ m}\mu$ betrachtet. Infolge der steilen Absorptionskante scheint also die wirksame Wellenlänge von S 38 E merklich nach größeren Werten verlagert zu sein. Wie später ausgeführte Versuche gezeigt haben, ist es günstiger, die Hg-Lampe mit Filter S 38 E zu benutzen. Dann ist der Extinktionsmodul je mg Eisen konstant².

Ergänzende Versuche.

Es wurden einige orientierende Versuche zur Eisenbestimmung nach dem beschriebenen Verfahren im p_H -Bereich 5,00—5,75 durchgeführt. Es zeigte sich, wie schon erwähnt, daß hierbei keine Veränderung des Extinktionsmoduls im Tages- oder Meßlicht stattfindet. In diesem p_H -Bereich ist also der Perjodatzusatz nicht erforderlich, schadet aber nicht. Wenn also sonstige Bedingungen der chemischen Analyse die Einhaltung eines p_H -Wertes von 1,55—2,00 nicht gestatten, ist es immer noch möglich, im p_H -Bereich 5,00—5,75 zu arbeiten. Selbstverständlich ist hierfür eine gesonderte Eichkurve erforderlich. Die Messung gegen Blindlösungen ist, soweit keine färbenden Begleitelemente anwesend sind, nicht erforderlich.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue photometrische Eisenbestimmung mittels Weinsäure beschrieben. Die gelbe Färbung des Eisen(III)-tartrates wird hierbei im p_H -Bereich von 1,55—2,00 oder 5,00—5,75 photometrisch mit einem Filter im Durchlaßbereich von 380 $m\mu$ (S 38 E) im ELKO II gemessen.

Im Bereich p_H 1,55—2,00 ist das Eisen(III)-tartrat durch eine photochemische Zersetzung gefährdet, so daß kein konstanter Extinktionsmodul sicher erhalten werden kann. Durch Zusatz von kleinen Mengen Natriumperjodat läßt sich die photochemische Zersetzung verhindern und der Extinktionsmodul bleibt hierdurch stabil. Es wird gezeigt, daß bei den gewählten Reaktionsbedingungen die Färbung des Komplexes gegen Änderungen der angewandten Mengen Weinsäure oder Perjodat, wie diese durch die Verwendung von Kippipetten in der technischen Analyse auftreten können, unempfindlich ist.

Die Verfasser haben Herrn Hüttdirektor Dr. GOSSMANN herzlich zu danken für die Genehmigung, die erzielten Ergebnisse bekannt geben zu dürfen, und für die Beschaffung der benötigten Arbeitsmittel.

Literatur.

¹ NIELSCH, W.: Betriebsschnellanalysen mit photometrischen Methoden. *Erzmetall* 1954; Referat: *Metall* 7, 900 (1953); *Angew. Chem.* 65, 601 (1953). —

² W. NIELSCH und S. BÖLTZ: Die Anwendung einer neuen photometrischen Eisenbestimmung bei der Analyse von Kupferlegierungen. *Metall* 1954, erscheint demnächst.

Dr. W. NIELSCH, Laucherthal, Hohenzollern.

Neue Wege zur Bestimmung von Glycerin in Wein und weinähnlichen Erzeugnissen.

Von

O. REICHARD und H. GSPAHN.

Mit 10 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. September 1953.)

Wohl nur wenige Wissenszweige der Naturwissenschaft haben sich so eingehend und vielseitig mit der quantitativen Bestimmung von Glycerin beschäftigt wie die Weinchemie. Dies hat seinen Grund darin, daß die diagnostische Bedeutung von Glycerin bei der Beurteilung von Wein ständig zunahm und gleichen Schritt hielt mit den Erkenntnissen, daß Glycerin ein ständiger, kennzeichnender Begleiter der alkoholischen Hefegärung ist, daß es nicht wie etwa die höheren Alkohole aus Aminosäuren entsteht, sondern das Produkt anaerober Zuckerveratmung ist, daß sein Bildungsvorgang nach unseren heutigen Kenntnissen durch Aufgliederung des Reaktionsmechanismus der alkoholischen Gärung in etwa 9 Phasen aufgeklärt ist und daß hierbei die Aldehydbildung eine große Rolle spielt. So sei hier auf die Möglichkeiten, Dessertweine,

Mistellen, Brennweine und andere durch die Bestimmung von Glycerin, zusammen mit anderen analytischen Daten, nachzuweisen und zu klassifizieren, kurz hingewiesen.

Wenn gleichwohl heute die Frage der Glycerinbestimmung bei Wein noch nicht bis in die letzten Einzelheiten aufgeklärt ist, so ist dies wenigstens zum Teil darauf zurückzuführen, daß die bisherigen analytischen Methoden wenig handlich, nicht genau und nicht spezifisch sind; sie sind bei einem so komplizierten System, wie es der Wein ist, besonders schwierig und unsicher.

So hat sich schon seit vielen Jahren das Schwergewicht bezüglich des Glycerins in der Önologie auf die reine Analytik verlagert. Dieser Erkenntnis hat sich auch der frühere Reichsausschuß für Weinforschung nicht verschlossen und in seiner letzten Sitzung im Jahre 1942 in Berlin zum Ausdruck gebracht, daß die Neubearbeitung der amtlichen Vorschriften zur Untersuchung von Wein gerade bei der Glycerinbestimmung eine vordringliche Angelegenheit geworden und mit allen Mitteln zu fördern ist. Es wurden damals namentlich die Hochschulinstitute und Forschungsanstalten als die berufenen Stellen angesehen, diese Aufgabe zu lösen. So war es vor allem der damalige, inzwischen verstorbene Direktor der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München, Prof. Dr. BLEYER, der sich die Bearbeitung dieser Angelegenheit für seine Anstalt besonders vorbehielt und es darf als die Erfüllung dieses Vorhabens und förmlichen Vermächtnisses bezeichnet werden, wenn H. THALER und W. ROOS¹ von der Münchener Forschungsanstalt vor 2 Jahren Mitteilung von einem neuen Glycerinbestimmungsverfahren nach der Perjodatmethode machten. Das Verfahren wurde von verschiedener Seite nachgeprüft mit dem Ergebnis, daß es bei trockenen Weinen zu guten Ergebnissen führt. Schwache Stellen des Verfahrens sind eine nicht völlig beseitigte Fehlerquelle bei großen Mengen von unvergorenem Zucker und die Tatsache, daß nach dem Perjodatverfahren auch andere mehrwertige Alkohole mitbestimmt werden, so das stets vorhandene Butylenglykol und gegebenenfalls auch Sorbit und Mannit. Aber gerade die Schwächen des Verfahrens gaben die Veranlassung, das Glycerinproblem von einem anderen Gesichtspunkt aus in Angriff zu nehmen. Die Arbeiten wurden schon vor Jahren an der Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt Erlangen unter Leitung des einen der obigen Berichtstatter in Angriff genommen, konnten aber durch die Ungunst der Verhältnisse erst vor kurzem nach vielen, mühevollen und zeitraubenden Versuchen zum Abschluß gebracht werden*².

* Mit dieser Arbeit hat der Mitarbeiter H. GSPAHN unter dem Titel: „Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Glycerin in Wein und weinähnlichen Getränken“ vor der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Würzburg zum Dr. phil. promoviert.

Schrifttumsangaben. Das gesamte in- und ausländische Schrifttum, das sich mit der Bestimmung von Glycerin befaßt, hat einen ungewöhnlich großen Umfang angenommen. Sein Studium ergab wenig Neues und für unsere Zwecke Brauchbares. Die Arbeiten lassen sich nach ihren Grundgedanken in etwa 4 Gruppen ordnen. Sie umfassen:

1. Verfahren, die das Glycerin von anderen Stoffen zu isolieren versuchen und als solches zur Wägung bringen, wie z. B. das bisherige, amtliche Kalkverfahren Nr. 11a der deutschen Anweisung zur Untersuchung von Wein (1920). Auch die Papierchromatographie gehört hierher, mit der namentlich O. HÖGL³ in letzter Zeit einen Weg zum Nachweis von Glycerin in Wein angibt und auch quantitative Schätzungen möglich erscheinen läßt.

2. Verfahren, die das Glycerin weitgehend oxydieren⁴⁻¹¹.

3. Andere Verfahren führen Glycerin in Isopropyljodid über und messen dieses als Jodsilber gravimetrisch wie das 2. amtliche Verfahren Nr. 11b der deutschen Vorschriften, das auf Arbeiten von S. ZEISEL, R. FANTO, M. J. STRITAR¹² zurückgeht.

4. Schließlich sind Verfahren zu nennen, die Glycerin durch Wasserentzug in Acrolein überführen und dieses quantitativ bestimmen¹²⁻¹⁹.

Eigene Versuche. Nach diesen Schrifttumsangaben wurde als unverrückbares Ziel die Forderung nach einem Glycerinbestimmungsverfahren mit ausgesprochener Spezifität und hoher Empfindlichkeit gestellt und der Weg hierzu in einem Verfahren über *Acrolein* gesehen. Deshalb wurden zunächst mit dem reinen Präparat Untersuchungen vorgenommen.

Versuche mit Acrolein.

Zur Verfügung stand das Fabrikat Schuchardt, eine farblose, heftig zu Tränen reizende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, die in wäßriger, stark verdünnter Lösung angewandt wurde.

Zum Nachweis von Acrolein wurden die Angaben von F. SCHÜTZ¹³, daß nämlich Acrolein mit Anthronschwefelsäure in charakteristischer Weise durch Bildung von Benzanthron reagiere, herangezogen. Anthron oder 9-Oxo-anthracendihydrid-(9,10), zu 1% in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt nach eigenen Versuchen schon in der Kälte eine Rotfärbung mit gelboranger Fluoreszenz und spricht auch noch in Gehalten von nur 50 mg Acrolein/L deutlich an. Als günstiges Mischungsverhältnis wurde ein Teil Untersuchungsflüssigkeit und zwei Teile Anthron-Schwefelsäure erprobt. Die Farbiintensität ließ ein gewisses, zahlenmäßiges Verhältnis zur Menge des vorhandenen Acroleins erkennen. Doch führten stufenphotometrische Messungen zu keinen befriedigenden und brauchbaren Ergebnissen und wurden deshalb abgebrochen.

In der gleichen Weise wie Acrolein reagiert auch Glycerin mit Anthron-Schwefelsäure, aber nur in der Wärme, d. h. wenn Untersuchungsflüssigkeit und Anthronreagens ohne Abkühlung miteinander gemischt werden, wobei Glycerin zu Acrolein dehydratisiert wird.

Wird dagegen Untersuchungsflüssigkeit mit Anthronreagens unter Abkühlen miteinander vermischt, dann tritt keine Erwärmung und mit

Glycerin keine Reaktion ein, wohl aber mit etwa vorhandenem Acrolein, so daß auf diese Weise Acrolein und durch Zunahme der Färbung beim Erwärmen zu gleicher Zeit auch Glycerin nachgewiesen werden können.

Bessere Ergebnisse der Acroleinbestimmung wurden durch Hydrazonbildung erzielt, so mit p-Nitrophenylhydrazin oder mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 bzw. 15% iger Essigsäure im Sinne der folgenden Gleichung: $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Es wurden gut kristallisierende, orangerote Produkte erzielt (Abb. 1 u. 2), die sich aus langen, spitzen Nadeln zusammensetzen, gut filtrieren

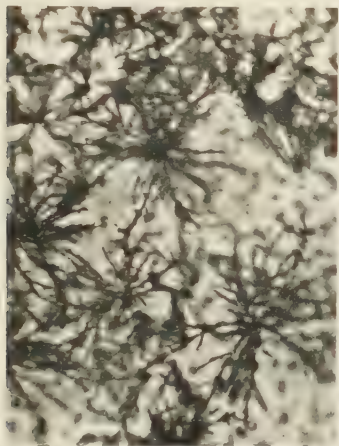


Abb. 1. Acrolein-p-nitrophenylhydrazon, blumenartige Kristallbüschel, etwa 250fach.

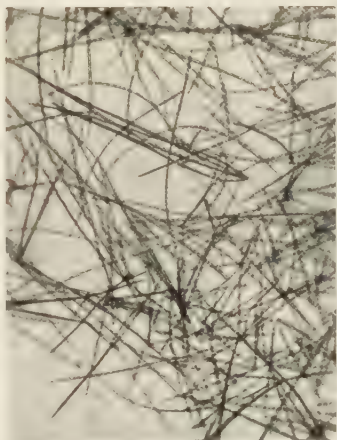


Abb. 2. Acrolein-2,4-dinitrophenylhydrazon, Gewirr langer, feiner, oft umgebogener Nadeln, etwa 46fach.

und nach orientierenden quantitativen Versuchen eine brauchbare Konstanz der Werte zeigen. So wurden bei mehreren Bestimmungen Niederschlagsmengen gewogen, die mit geringen Schwankungen rund 85% des theoretischen Wertes ausmachen. Auf Wein angewandt, mußte allerdings ein Weg gefunden werden, andere Aldehyde von Acrolein zu trennen. Daß durch Destillation im strömenden Wasserdampf Acrolein völlig übergetrieben werden kann, war durch Versuche bereits erwiesen.

Viel schwieriger war die Aufgabe, Glycerin ohne Verlust in Acrolein überzuführen.

Die auf Wasserentzug beruhende Bildung wurde mit verschiedenen Stoffen versucht, so mit konzentrierter Schwefelsäure, Borsäure, Phosphorsäure, entwässertem Magnesiumsulfat, einem Gemenge von K-Sulfat und K-Hydrogensulfat unter Ableitung im CO_2 -Strom.

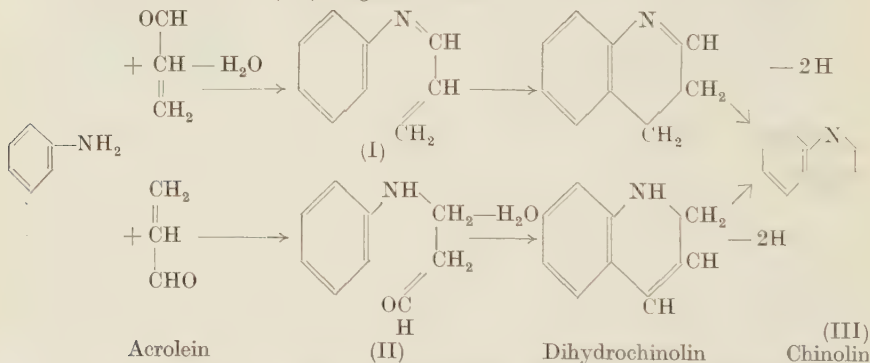
Die Ergebnisse befriedigten jedoch nicht, die Werte waren wenig gleichmäßig und überdies viel zu niedrig. Abänderungen der Versuchs-

bedingungen brachten keine wesentlichen Besserungen, so daß weitere Forschungen in dieser Richtung wenig Erfolg versprochen und deshalb ebenfalls abgebrochen wurden.

Versuche zur Überführung von Glycerin in Chinolin.

In diesem Stadium der Versuche richtete sich schließlich unsere Aufmerksamkeit auf die SKRAUPSche Chinolinsynthese, die ja auch über Acrolein vor sich geht. Sie vereinigt in sich die von Anfang an vertretene Forderung nach strenger Spezifität, nämlich eben die Bildung von Acrolein, und weiter die sofortige Umwandlung des an sich labilen Acroleins in einen stabilen Körper, in das Chinolin. Da die Bildung des Chinolins in einem einzigen Arbeitsgang vor sich geht, wie später gezeigt wird und das Gewicht vom Wägungskörper, einem Chinolinkomplex, 20fach größer als das von Glycerin ist, waren hiermit die besten Aussichten für einen sehr günstigen Umrechnungsfaktor und damit für eine zuverlässige quantitative Glycerinbestimmung gegeben.

Über den Reaktionsmechanismus der Chinolinbildung sind verschiedene Theorien gegeben worden. Sie lassen sich in ihren Grundzügen dahin zusammenfassen, daß unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure und Hitze durch Wasserentzug aus Glycerin Acrolein entsteht, daß dieses mit dem primären Amin sich zum entsprechenden Azomethin (I) kondensiert bzw. wahrscheinlicher das Anilin an der C=C-Doppelbindung aufnimmt (II) und daß das in jedem Fall gebildete Dihydrochinolin unter der oxydierenden Wirkung des Nitrobenzols unter Abgabe von Wasser zu Chinolin (III) umgesetzt wird:



Zu quantitativen Glycerinbestimmungen ist bisher die SKRAUPSche Chinolinsynthese nicht verwendet worden. Während die Synthese mit einem Überschuß an Glycerin arbeitet, muß also hier die Methodik so abgewandelt werden, daß das Glycerin quantitativ genau in Chinolin übergeführt wird. Von vornherein standen dabei im Hinblick auf die Verhältnisse bei Wein drei Fragen zur Beantwortung, von deren befriedigenden Lösung die Erreichung des Zieles abhing, nämlich:

1. Wie wird Chinolin in wäßriger Lösung zuverlässig quantitativ bestimmt?

2. wie wird Glycerin quantitativ in Chinolin übergeführt?

3. welchen Einfluß haben die Weinbestandteile, namentlich Zucker, auf die Chinolinbildung?

Bezüglich der chemischen Eigenschaften von Chinolin (C_9H_7N , ist hier vorweg zu nehmen, daß frisch destilliertes, reinstes Chinolin eine mit Wasserdämpfen leicht destillierbare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellt mit durchdringendem, eigenartigen Geruch und Sp. $237^{\circ}C$. Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich aber in Äthanol, Äther, Chloroform, zeigt stark basischen Charakter und bildet, ähnlich dem Ammoniak, mit Säuren Salze und mit Salzen komplexe Verbindungen.

Über Nachweis und Bestimmung von Chinolin findet sich im Schrifttum eine Reihe von Angaben. J. DONATH²⁰⁻²³ berichtet, daß es mit



Abb. 3. Chinolin-Jod-Jodkalium, als amorpher, brauner Niederschlag gefällt, bald in Nadeln kristallisierend, 46fach.

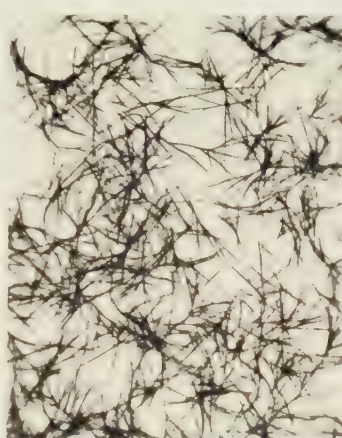


Abb. 4. Chinolinpikrat, gelbliche, flockige Abscheidungen aus feinstem Nadelgewirr, 46fach.

Kaliumquecksilberjodid als gelblichweißer Niederschlag gefällt werden kann, der auf Zusatz von Salzsäure sich in bernsteinfarbige Kristallnadeln verwandelt (Reaktionsgrenze 1 : 35000) (Abb. 8, S. 258).

Beim Zusammenbringen von Jod-Jodkalium entsteht zuerst ein rotbrauner, amorpher Niederschlag, der beim Umrühren oder längerem Stehen in feine, lange, im spitzen Winkel gruppierte Nadeln übergeht und als Flocken sich abscheidet (Löslichkeit 1 : 25000) (Abb. 3).

Mit Pikrinsäure bildet sich ein gelber, amorpher, alkohollöslicher Niederschlag, der nach einiger Zeit in feinsten, vielfach umgebogenen Nadeln kristallisiert (Abb. 4).

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weißes, flockiges, in Säuren lösliches, unter dem Mikroskop dunkel erscheinendes Gerinnsel (1 : 5000) (Abb. 5, S. 258).

Mit Platinehlorid und Goldchlorid entstehen gelbe Niederschläge, mit Dikaliummercuritetrarhodanid weißes Dichinolinmercuridirhodanid, mit Phosphormolybdänsäure gelbes Chinolinphosphormolybdat (Abb. 6), mit „Kalignost“ ein schwefelgelbes Tetraphenylborchinolin, das beim Verdunsten der acetonischen Lösung Kristalle mit abgeschrägten, oft spitzen Enden zeigt (Abb. 7).

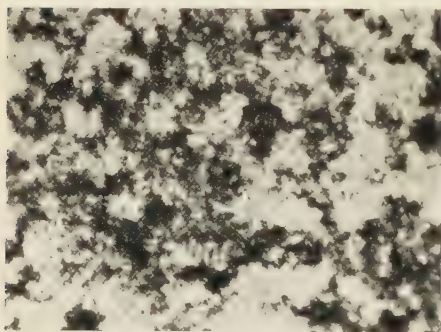


Abb. 5. Chinolinquecksilberchlorid, amorph, mikroskopisch undurchsichtiges, dunkles Gerinnsel, 46fach.

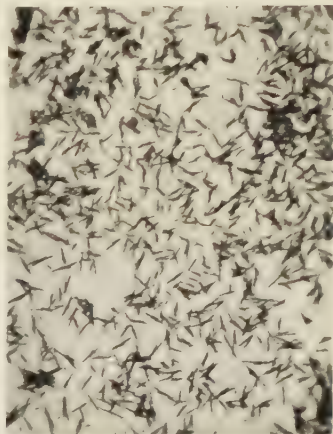


Abb. 6. Chinolinphosphormolybdat, kurze Nadeln, 46fach.

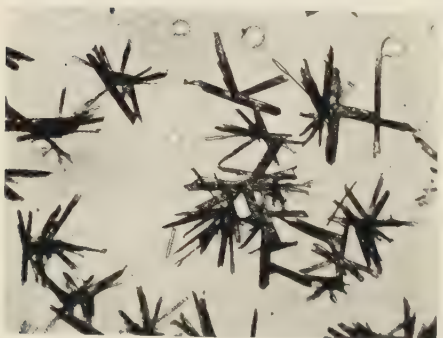


Abb. 7. Chinolintetraphenylborat, sternartig gekreuzte Kristalle mit oft abgeschrägten Enden, 46fach.



Abb. 8. Chinolinquecksilberjodid, 46fach.

Titrimetrische Bestimmungen mittels Säure²⁴ konnten keine Anwendung finden, da mit der gleichzeitigen Anwesenheit erheblicher Mengen Anilin gerechnet werden muß, dieses aber nur umständlich abgetrennt oder unschädlich gemacht werden kann.

I. Die quantitative Bestimmung von Chinolin als Quecksilberjodid-komplex in wäßrigen Lösungen.

Nach diesen Angaben und eigenen Versuchen versprach die Fällung von Chinolin mit Kaliumjodid-Quecksilberjodid den besten Erfolg wegen Schwerlöslichkeit, leichter Filtrierbarkeit, charakteristischer Kristallform des Komplexes, voraussichtlich günstigem Äquivalentgewicht und indifferentem Verhalten gegen Anilin und Nitrobenzol. Überprüft wurde dieses Verfahren einerseits an Hand reiner Chinolinlösungen, andererseits mit dem Fällungsreagens in der von DONATH²⁶ angegebenen Zusammensetzung, die allerdings im Verlauf weiterer Untersuchungen folgendermaßen abgeändert wurde:

100 g KJ werden in 200 ml Wasser gelöst und in diese Lösung eine solche von 40,8 g HgCl_2 in etwa 500 ml Wasser eingetragen; sodann wird tropfenweise eine 5%ige HgCl_2 -Lösung beige mischt, bis das entstehende Quecksilberjodid als eben beginnende, rötliche Trübung erscheint. Dann wird zu 1 l mit Wasser aufgefüllt.

Die Abänderung ergab sich aus der Überlegung, daß die zur Fällung von Chinolin als Quecksilberjodidkomplex notwendige Menge Quecksilberjodid sich leichter mit dem Reagens der abgeänderten Zusammensetzung dosieren läßt und daß kein freies, nicht als Komplex-Ion (HgJ_4^{2-}) gebundenes Jodid vorhanden sein darf, da dieses den entstandenen Niederschlag wieder lösen würde. Das Reagens hat sich aufs Beste bewährt.

Wird eine chinolinhaltige Flüssigkeit mit diesem Reagens vermischt, dann tritt, auch noch bei stärkster Verdünnung, anfänglich eine milchig-weiße Trübung auf, geht aber beim Umrühren in einen gelblichen, kristallinen Niederschlag über, der aus feinen, oft sternförmig gruppierten Nadeln besteht (Abb. 8) und in kaltem Wasser schwer, leicht in Aceton, weniger gut in Methanol und Äthanol und auch in Säuren löslich ist.

100 ml Wasser lösen bei 20° C = 6,9 mg; || 0,1%ige Salzsäure = 7,0 mg; || 0,2%ige Salzsäure = 9,0 mg; || 0,5%ige Salzsäure = 17,0 mg; || 1%ige Salzsäure = 27,0 mg; || F. = 147—150° C.

Über die Zusammensetzung von Chinolinquecksilberjodidkomplexen finden sich im Schrifttum nur wenige Angaben²⁵. Nur W. M. DEHN²⁶ befaßte sich eingehender mit ihnen, hat ein Schema von 9 Typen aufgestellt und den Typ II als Chinolinhydrojodid-Mercurijodid, also $\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{HgJ}_2$ näher beschrieben und ein Mol-Gewicht von 170,45 bestimmt. Mit diesem Mol-Gewicht konnten jedoch die von uns jeweils gefundenen Niederschlagsmengen nicht in Einklang gebracht werden, so daß Zweifel in die Identität unseres Produktes mit dem Typ II von DEHN gesetzt werden mußten. Klarheit konnte nur eine Elementaranalyse bringen. Diese ergab als Mittelwerte:

Hg = 32,0%, Jod = 54,0%, C = 11,41%, H = 0,86%, N = 1,34%, kein Kalium, kein Chlor.

Wenn nun nach dem Ergebnis von Versuchen mit reinem Chinolin für ein Millimol Chinolin im Durchschnitt 920 mg Chinolinkomplex zugrunde gelegt werden, dann errechnen sich für: Hg = 294,4 mg : 200,6 = 1,47 Atome Hg, J = 496,8 mg : 126,9 = 3,92 Atome J, C = 104,97 mg : 12,01 = 8,74 Atome C, H = 7,91 mg : 1,008 = 7,85 Atome H, N = 12,33 mg : 14,008 = 0,88 Atome N. Hieraus ergibt sich für die Zusammensetzung des Komplexes die Summenformel: $(C_{18}H_{16}N_2Hg_3J_4)_x$ und das Mol-Gewicht von 1877,3. Am Aufbau der Verbindung sind also 2 Mol Chinolin, 3 At. Hg, 8 At. J und noch zusätzlich 2 H-Atome beteiligt, was zwanglos die Formel $-(C_9H_7N)_2 \cdot (HgJ_2)_3 \cdot 2 HJ$ und den außerordentlich günstigen Umrechnungsfaktor für Chinolin von 0,1376 ergibt.

Mit dem Kaliumquecksilberjodidreagens von der angegebenen Zusammensetzung wurden bei wäßrigen Chinolinlösungen fast theoretische Werte erzielt. Das Reagens wurde im Überschuß zugegeben und die milchiggelbliche Lösung mit 5%iger $HgCl_2$ -Lösung tropfenweise versetzt, solange, als die orange Färbung infolge Bildung von HgJ_2 beim Umschütteln wieder verschwindet und der Endpunkt durch ein eben beginnendes, ganz schwaches Orange sich zu erkennen gibt: dann wurde in den Glasfiliertiegel 1 G 3 filtriert und gewogen. Umrechnungsfaktor auf Chinolin = 0,1376.

Tabelle 1. *Chinolinbestimmung als Chinolinquecksilberjodid in wäßrigen Lösungen.*

vorgelegt mg Chinolin	mg Niederschlag	gefunden mg Chinolin	Ausbeute %
25,7	186,9	25,7	100,0
51,4	368,0	50,7	98,6
50,5	358,6	49,4	97,8
100,0	720,1	99,2	99,2

Wenn wie bei der SKRAUPschen Synthese das gebildete Chinolin von anderen Stoffen getrennt werden muß, dann wird diese Trennung bestens durch Wasserdampfdestillation aus einem alkalischen Reaktionsgemenge erreicht. Die Trennung ist quantitativ, wenn die Menge des Destillats etwa 80 bis 100 ml mißt. Die Prüfung auf einen etwaigen Chinolinrest im Reaktionsgemenge geschieht durch die Riechprobe (Chinolingeruch). Mit der Destillation übergehendes Anilin stört die Bestimmung nicht, wie wiederholte Versuche ergaben.

II. Die quantitative Überführung von Glycerin in Chinolin aus Glycerin-Wasser-Lösungen, Glycerin-Zucker-Wasserlösungen und Modellweinen.

a) Glycerin-Wasserlösungen.

Nachdem eine zuverlässige Methode, Chinolin genau zu messen, gefunden war, galt es, das zweite, viel schwierigere Problem in Angriff zu nehmen, nämlich die SKRAUPsche Reaktion so abzuwandeln, daß alles Glycerin in Chinolin übergeführt wird. Erfahrungen in dieser Richtung lagen nicht vor, es mußten somit zunächst die optimalen Bedingungen der anzuwendenden Reaktionsträger hinsichtlich Menge von Anilin,

Nitrobenzol, Schwefelsäure, Reaktionstemperatur und anderes erforscht werden. Die Ergebnisse der hierzu angestellten, langwierigen und hier im Einzelnen nicht wiederzugebenden Versuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das Erhitzen des Reaktionsgemenges wird zweckmäßig in einem KJELDAHL-Kolben vorgenommen, und zwar, um eine gleichbleibende Konzentration zu gewährleisten, mit aufgesetztem Steigrohr für die Dauer von 2 Std bei schwachem Sieden mittels Gassparflamme. 1 stündiges Erhitzen reicht nicht aus, mehr als 2 stündiges ist überflüssig. Derselbe Kolben wird zur Wasserdampfdestillation verwendet, das gebildete Chinolin durch Zugabe von Lauge im Überschuß im strömenden Wasserdampf freigemacht und in eine Vorlage mit etwas verdünnter Salzsäure geleitet.

Da das in Wasser nur wenig lösliche Nitrobenzol mit dem Reaktionsgemenge innig vermischt bleiben soll, wurde anfänglich ein Sulfonierungs-gemenge aus 18 g Nitrobenzol und 65 g Oleum (25% ig) angewandt, schließlich aber, da hierbei ölige, schwer zu beseitigende Verunreinigungen des Chinolinkomplexes beobachtet wurden, durch reine m-Nitrobenzolsulfonsäure bzw. m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium ersetzt. Dadurch wird die Dosierung wesentlich vereinfacht und erleichtert. Als günstigste Dosis des sulfonsauren Natriums wurden 0,5 g auf 10 ml Untersuchungsflüssigkeit bei 50—100 mg Glycerin festgestellt. Weniger als 0,1 g oder mehr als 1,0 g wirken sich ungünstig aus.

Tabelle 2. Optimale Mengen von m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium.

vorgel. mg Glycerin	g nitrobenzolsulf. Na	mg Chinolinkomplex	gefund. mg Glycerin
50,0	0,1	454,9	44,7
50,0	0,25	450,8	44,3
50,0	0,5	452,8	44,5
50,0	0,75	450,1	44,2
50,0	1,0	448,0	44,0
50,0	2,0	438,6	43,1
100,0	0,1	887,3	87,2
100,0	0,25	880,0	86,4
100,0	0,5	879,6	86,4
100,0	0,75	881,3	86,4
100,0	1,0	865,4	85,0
100,0	2,0	854,6	84,0

Ähnlich wurde beim Anilin verfahren; an Stelle des begrenzt haltbaren und schwierig zu dosierenden, flüssigen Anilins wurde das schwefelsaure Salz des Anilins verwendet. Hiervon wurde eine Zugabe von 2 g (= rund 1,3 g Anilin) als bester Mittelwert erprobt, was nach der Theorie einen etwa 10fachen Überschuß bedeutet. Der nach dem Alkalisieren übergehende Überschuß wird durch die vorgelegte Säure abgestumpft und bleibt auf die Bildung des Chinolinkomplexes ohne Einfluß.

Tabelle 3. *Optimale Mengen Anilinsulfat.*

vorgelegt mg Glycerin	g Anilinsulfat	mg Chinolinkomplex	gefund. mg Glycerin
50,0	0,5	418,2	41,2
50,0	1,0	424,1	41,7
50,0	1,5	446,8	43,9
50,0	2,0	451,8	44,4
50,0	2,5	454,9	44,7
100,0	1,0	844,7	83,0
100,0	1,5	858,6	84,3
100,0	2,0	889,4	87,4
100,0	2,5	887,3	87,2
100,0	3,0	827,2	81,3

Schließlich erwies sich hinsichtlich der Konzentration der Schwefelsäure eine solche von 65—68% im Reaktionsgemenge als erforderlich. Diese Konzentration von 65% wird einfach erreicht, wenn zu 10 ml Untersuchungsflüssigkeit 11 ml konzentrierte Schwefelsäure (D. 1,84) (mit automatischer Pipette oder „Milchpipette“) zugesetzt werden.

Um die Ergebnisse noch zu verbessern und allenfalls eine Reaktionsbeschleunigung zu erreichen, wurden auch verschiedene Katalysatoren in Form von Metallsalzen, so von FeSO_4 , FeCl_3 , Al_2O_3 , $\text{Ce}(\text{IV})$ -sulfat, MnO_2 , ZnCl_2 und andere angewandt. Erfolge und bessere Ausbeuten wurden jedoch nicht erzielt, auch dann nicht, wenn an Stelle der Nitrobenzolsulfonsäure die p-Nitrotoluolsulfonsäure verwendet wurde.

Alle diese Beobachtungen wurden in abschließenden Versuchen zusammengefaßt, indem unter Beachtung optimaler Bedingungen wäßrige Glycerinlösungen mit verschiedenen Gehalten von 25,0—100,0 mg Glycerin in je 10 ml Flüssigkeit in Chinolin übergeführt und als Chinolinquecksilberjodid gewogen wurden. Die Ergebnisse zeigt folgende Übersicht:

Tabelle 4. *Glycerinausbeuten in wäßriger Lösung.*

vorgel. mg Glycerin	mg Chinolin-Hg J.	mg gef. Glycerin (mit theoret. Faktor berechnet)	Fehlbetrag		mg gef. Glycerin (mit Faktor 0.11 berechnet)
			in mg	in %	
25,0	231,1	22,7 = 90,8%	2,3	9,2	25,4
40,0	365,5	35,9 = 89,7%	4,1	10,3	40,2
50,0	454,9	44,7 = 89,4%	5,3	10,6	50,0
60,0	543,8	53,4 = 89,0%	6,6	11,0	59,8
75,0	674,5	66,2 = 88,3%	8,8	11,7	74,2
100,0	889,4	87,4 = 87,4%	12,6	12,6	97,8
Mittelwert = 89,0%					

Die Werte zeigen eine auffallende Gleichmäßigkeit insofern, als sämtliche zwar hinter den theoretischen Werten zurückbleiben, aber stets in den Grenzen von 88—90% der Ausgangsmengen sich bewegen, also im

Mittel stets 89% ausmachen und somit einen empirischen Umrechnungsfaktor des Chinolinkomplexes auf Glycerin von 0,11 ergeben. Das Gewicht des Chinolinkomplexes braucht also nur mit 0,11 vervielfältigt zu werden und ergibt dann die Glycerinmenge in den angewandten ml Untersuchungsflüssigkeit.

b) Glycerin-Zucker-Wasserlösungen.

Bei den bisher üblichen und eingangs aufgeführten Methoden der Glycerinbestimmung sind es namentlich die Kohlenhydrate, im Besonderen die Monosaccharide, welche Störungen und erhebliche Schwierigkeiten verursachen und zu oft untragbaren Fehlwerten führen. Dies wurde immer wieder bei der Kalkmethode, dem Jodidverfahren, dem Perjodatverfahren und verschiedenen Oxydationsverfahren beobachtet. Zucker muß deshalb bei den Glycerinbestimmungen vorher unschädlich gemacht werden.

Ob Zucker auf die beschriebene Chinolinmethode Einfluß hat, war noch völlig ungeklärt, die Frage bedurfte daher für unsere Aufgabenstellung einer gründlichen Untersuchung, weil Gärflüssigkeiten vielfach unvergorenen Zucker enthalten und weil gerade bei ihnen die Chinolinmethode in Anwendung kommen soll. Die erforderlichen Untersuchungen wurden zunächst an Glycerin-Zucker-Wasserlösungen mit bekannten Glyceringehalten und bekannten Invertzuckermengen vorgenommen, die Ergebnisse sind aus der folgenden Übersicht zu ersehen:

Tabelle 5. *Glycerinausbeuten in Invertzuckerlösungen.*

vorgelegt mg Glycerin	g Invertzucker	gefund. mg Glycerin
25,0/10 ml = 2,5 g/l	ohne	25,0/10 ml = 2,5 g/l
25,0/10 ml = 2,5 g/l	0,1 /10 ml = 10 g/l	24,7/10 ml = 2,47 g/l
50,0/10 ml = 5,0 g/l	0,1 /10 ml = 10 g/l	49,0/10 ml = 4,9 g/l
50,0/10 ml = 5,0 g/l	0,2 /10 ml = 20 g/l	48,6/10 ml = 4,86 g/l
25,0/10 ml = 2,5 g/l	0,25/10 ml = 25 g/l	22,0/10 ml = 2,2 g/l
25,0/10 ml = 2,5 g/l	0,5 /10 ml = 50 g/l	20,8/10 ml = 2,08 g/l
25,0/10 ml = 2,5 g/l	1,0 /10 ml = 100 g/l	17,8/10 ml = 1,78 g/l

Die Ergebnisse veranschaulichen deutlich, daß Monosaccharide auch die Glycerinbestimmung nach der Chinolinmethode ungünstig beeinflussen, in einem merkbaren und untragbarem Maße aber erst in Mengen von mehr als 20 g/l, über 20 g/l liegende Zuckerbeträge verursachen erhebliche Verluste und müssen daher beseitigt bzw. mindestens auf 20 g/l verringert werden. Wie diese Beseitigung zweckmäßig geschieht, wird an späteren Versuchen gezeigt.

c) Modellweine.

1. Modellweine ohne Zucker.

Ungeklärt war noch die Frage, ob die in Wein normalerweise vorhandenen Begleitstoffe wie Weinsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure,

Äpfelsäure, Gerbstoffe, Farbstoffe auf die Chinolinbildung schädlich einwirken, namentlich auch 2,3-Butylenglykol, Mannit und Sorbit, die gerade die bisherigen Glycerinbestimmungsmethoden unsicher und fehlerhaft machen.

Es wurden also Modellweine von einer bekannten, weinartigen Zusammensetzung, zunächst ohne Zucker, hergestellt und mit genau gewogenen Mengen Glycerin versetzt, nämlich:

bei Modell I mit 5,015 g/l,

bei Modell II mit 7,079 g/l und

bei Modell III mit 8,906 g/l,

außerdem noch mit Butylenglykol bis zu 0,5 g/l. Von diesen Modellweinen wurden je 10,0 ml direkt und ohne weitere Vorbereitung der Chinolinbildung unterworfen und die gewogenen Chinolinkomplexverbindungen mit dem Faktor 0,11 auf Glycerin umgerechnet. Die Ergebnisse als Mittelwerte gut übereinstimmender Doppelbestimmungen sind in Tab. 6 zusammengestellt:

Tabelle 6.

Glycerinausbeuten in Modellweinen ohne Zucker, jedoch mit 2,3-Butylenglykol.

vorgelegt mg Glycerin	gefund. mg Glycerin	Differenz	gefund. Glycerin g/l
I			
50,15/10 ml = 5,015 g/l	49,7/10 ml	— 0,45 mg	4,97
50,15/10 ml = 5,015 g/l	51,0/10 ml	+ 0,85 mg	5,10
25,07/ 5 ml = 5,015 g/l	25,1/ 5 ml	+ 0,03 mg	5,02
25,07/ 5 ml = 5,015 g/l	25,2/ 5 ml	+ 0,13 mg	5,04
II			
70,79/10 ml = 7,079 g/l	69,5/10 ml	— 1,29 mg	7,0
70,79/10 ml = 7,079 g/l	71,0/10 ml	+ 0,21 mg	7,1
35,4 / 5 ml = 7,08 g/l	35,9/ 5 ml	+ 0,5 mg	7,2
35,4 / 5 ml = 7,08 g/l	36,0/ 5 ml	+ 0,6 mg	7,3
35,4 / 5 ml = 7,08 g/l	36,5/ 5 ml	+ 1,1 mg	7,2
III			
89,05/10 ml = 8,906 g/l	87,8/10 ml	— 1,25 mg	8,8
89,05/10 ml = 8,906 g/l	89,9/10 ml	+ 0,85 mg	9,0
44,5 / 5 ml = 8,906 g/l	44,1/ 5 ml	— 0,4 mg	8,8
44,5 / 5 ml = 8,906 g/l	45,6/ 5 ml	+ 1,1 mg	9,1
44,5 / 5 ml = 8,906 g/l	45,0/ 5 ml	+ 0,5 mg	9,0

Die gefundenen Werte zeigen eine sehr gute, im Durchschnitt nur um 0,1 g im Literwert differierende Übereinstimmung. Dabei ist es gleichgültig, ob von 5 oder 10 ml Untersuchungsflüssigkeit ausgegangen wird. Somit ist der Schluß berechtigt, daß die normalen Gärungsbestandteile keinen schädlichen Einfluß auf die Glycerinbestimmung nehmen, auch nicht das bei jeder alkoholischen Gärung auftretende 2,3-Butylenglykol. Die Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit der Chinolinmethode zur Glycerinbestimmung in Wein ist somit gesichert, soweit unvergorener Zucker nicht oder nur in Mengen von nicht mehr als 20 g/l vorhanden ist.

2. Modellweine mit mehr als 20 g/l Invertzucker.

Wie bei reinen Invertzuckerlösungen Zuckerbeträge von mehr als 20 g/l rasch ansteigende Fehlbeträge für Glycerin ergeben, so auch bei zuckerhaltigen Modellweinen mit Zuckermengen von über 20 g/l (Tab. 7).

Tabelle 7. *Glycerinausbeuten in Modellweinen mit mehr als 20 g/l Invertzucker (ohne Vorbehandlung).*

vorgel. Glycerin g/l	Invertzucker g/l	gefund. Glycerin g/l	Fehlbetrag g/l
8,9	46	8,3	0,6
8,9	86	7,5	1,4
8,9	206	6,1	2,1

Es verblieb somit als besondere Aufgabe, das Zuviel von Zucker vor der Bestimmung zu beseitigen. Die beste Aussicht auf Erfolg versprach die von ELVING, WARSHOWSKY, SCHOEMACHER und MARGOLIT²⁷ mitgeteilte Ca-Hydroxyd- oder die von H. THALER und W. ROOS angegebene Ba-Hydroxydmethode¹. Gerade letzterer wurde auf Grund orientierender Vorversuche und guter Erfolgsaussichten nach entsprechenden Abänderungen der Vorzug gegeben.

Als Versuchsmaterial kamen Modell-Süßweine mit ansteigendem Invertzucker bis zu 200 g/l und genau eingemessenen Glycerinmengen zur Verwendung. Nach zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, daß die Höchstmenge Modellsüßwein, die bei der Ba-Vorbehandlung und Verdünnung auf 100 ml zur Anwendung kommen können, 40,0 ml beträgt, daß zur Entfernung von 200 g/l Invertzucker mindestens 10 g Ba(OH)₂ notwendig sind und daß das Ba-Saccharat als flockiger, voluminöser Niederschlag am besten durch eine Mischung von Methanol-Äthanol gefällt wird und zwar dann, wenn zur Methanol-Bariumhydroxydmischung der Süßwein langsam hinzugegeben und zum Schluß mit Äthanol aufgefüllt wird. Die Arbeitsweise ist folgende:

30,0 ml Methanol werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 g feinst gepulvertem Bariumhydroxyd versetzt, gut durchgeschüttelt, im dünnen Strahl mit 40,0 ml Wein unter anhaltendem Umschwenken langsam vermenzt, nach kurzem Stehen mit Äthanol aufgefüllt und nach Einstellen auf 20° C bis zur Marke ergänzt, umgeschüttelt und 1 Std beiseite gestellt. Sodann wird durch ein Faltenfilter unter Abdecken mit einem Uhrglas filtriert, 50,0 ml Filtrat (= 20,0 ml Wein) in einer Porzellanschale auf schwach siedendem Wasserbad vorsichtig unter Vermeiden des Siedens entgast, der Rückstand mit Wasser in einen 50 ml-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. 10,0 ml der Flüssigkeit (= 4,0 ml Wein) werden zur Glycerinbestimmung verwendet.

Durch die Ba-Fällung kann also vorhandener Zucker soweit verringert werden, daß er weniger als 20 g/l ausmacht und daß theoretische, gut reproduzierbare Glycerinwerte erzielt werden. Wird aber Zucker ungenügend entfernt, etwa wie bei 7 und 8 der Tabelle nur bis zu 22,3 g/l und 27,6 g/l, dann treten erhebliche Verluste ein. Bei Untersuchungsflüssig-

Tabelle 8. *Glycerinausbeuten in Modellsüßweinen mit Invertzucker bis 200 g/l nach Vorbehandlung mit Ba (OH)₂.*

	vorgel. Glycerin g/l	g Ba(OH) ₂	Zucker g/l		gefund. Glycerin g/l
			vorhanden	verblieben	
1	4,7 = 47,0 mg/10 ml	10	190	1,0	4,7 (100%)
2	4,45 = 44,5 mg/10 ml	10	200	1,0	4,45 (100%)
3	3,0 = 30,0 mg/10 ml	10	190	1,0	3,0 (100%)
4	7,52 = 30,1 mg/4 ml	10	110	2,4	7,5 (99,7%)
5	7,52 = 30,1 mg/4 ml	10	110	8,0	7,48 (99,4%)
6	7,12 = 28,5 mg/4 ml	10	180	12,9	7,15 (100,4%)
7	9,15 = 36,6 mg/4 ml	10	200	22,3	8,9 (97,3%)
8	9,15 = 36,6 mg/4 ml	10	200	27,6	8,4 (91,8%)

keiten mit 200 g und mehr Zucker/l werden also nur 25 bzw. 20,0 ml zur Ba-Behandlung verwendet, so daß zur Glycerinbestimmung nur 2,5 ml bzw. 2,0 ml Ausgangsmaterial gelangen. Die Genauigkeit der Glycerinbestimmung erleidet aber auch in diesen analytisch schwierigen Fällen keine Einbuße.

c) Modellwein mit Sorbit und Mannit.

Tabelle 9.

vorgel. mg Glycerin	Mannit	Sorbit	gefund. mg Glycerin
68,8/10 ml = 6,88 g/l	7 g/l	—	68,7/10 ml = 6,87 g/l
68,8/10 ml = 6,88 g/l	—	5, g/l	69,0/10 ml = 6,90 g/l
86,6/10 ml = 8,66 g/l	8 g/l	—	86,3/10 ml = 8,63 g/l
86,6/10 ml = 8,66 g/l	—	6 g/l	86,0/10 ml = 8,60 g/l

Die Ergebnisse (Tab. 9) zeigen, daß höhere sechswertige Alkohole die quantitative Chinolinbildung nicht verhindern. Dies ist deshalb bemerkenswert, da Mannit infolge Bakteriengärung in Traubenwein, insbesondere südlicher Herkunft, sich finden kann und da Sorbit einen regelmäßigen, arteigenen Bestandteil von Kernobstweinen bildet. In beiden Fällen ist also nach der Chinolinmethode eine fehlerfreie Glycerinbestimmung möglich.

III. Die quantitative Überführung von Glycerin in Chinolin bei Wein und weinhaltigen Erzeugnissen.

Nach dem Ergebnis dieser Voruntersuchungen konnte die Anwendbarkeit des Chinolinverfahrens auf Wein und ähnliche Erzeugnisse als gesichert gelten. Die besonderen Vorzüge des Verfahrens beruhen auf einer betonten Spezifität für Glycerin, einer erhöhten Genauigkeit, da mehrwertige Alkohole wie Butylenglykol, Sorbit, Mannit keine Fehlerquellen darstellen und schließlich auf einer einfachen Handhabung, da zum Beispiel unvergorener Zucker erst in Beträgen von mehr als 20 g/l Störungen verursacht und auch in diesen, meist auf Dessertweine beschränkten

Fällen, leicht durch Ba-Behandlung entfernt werden kann. Die erforderlichen geringen Mengen von Untersuchungsmaterial, das sehr günstige Äquivalentgewicht des Chinolinkomplexes, die zuverlässige Reproduzierbarkeit der Werte tragen das Ihrige dazu bei, die Chinolinmethode zu einer allgemein anwendbaren, auch zu Reihenuntersuchungen geeigneten Glycerinbestimmung bei Wein zu stempeln. Diese wertvollen Feststellungen wurden im Verlaufe von zahlreichen Untersuchungen an in- und ausländischen Weinen immer wieder gemacht. Dabei bildete sich folgende Arbeitsweise als zweckentsprechend und vorteilhaft heraus:

a) Trockene Weine und solche mit weniger als 20 g/l Zucker.

10,0 ml Wein werden in einem 250 ml-KJELDAHL-Langhalskolben (Abb. 9) mit 2,0 g Anilinsulfat, 0,5 g m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium und 11,0 ml konzentrierter Schwefelsäure (D 1,84) vermischt, nach Zugabe von einigen Siedesteinchen und nach Aufsetzen eines Steigrohres (etwa 75 cm lang) auf dem Asbestdraht-



Abb. 9. Überführung von Glycerin in Chinolin.

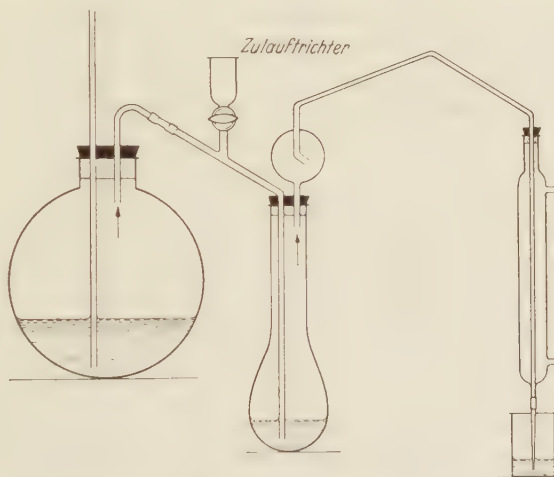


Abb. 10. Chinolindestillation.

netz zum Sieden erhitzt und 2 Std in leichtem Sieden erhalten. Dann wird mit 15 ml Wasser verdünnt, abgekühlt und der Kolben in einen Destillationsapparat (Abb. 10) mit Wasserdampf eingeschaltet, mittels Zulauftrichter und einem bis auf den Boden reichenden Einleitungsrohr mit 20 ml KOH-Lösung (50%ig) unterschichtet und mäßig Dampf zugeleitet. Dann werden weitere 20 ml Lauge langsam zugegeben und im vollen Dampfstrom und unter gleichzeitigem schwachen Erhitzen des Reaktionskolbens 100 ml Destillat in ein Becherglas übergetrieben, das mit 7 ml Salzsäure (10%ig) beschickt ist. In die Salzsäure reicht das Ende des Stehkühlers, der durch eine sich verengende, mit Gummischlauch befestigte Glasröhre verlängert ist. Um Übersäumen zu verhindern, wird dem Reaktionsgemenge eine kleine Menge Silicon (etwa 0,5 g) zugesetzt, die Zugabe kann gegebenenfalls durch den Zulauftrichter auch während der Destillation erfolgen.

Zum Ausfällen des übergetriebenen Chinolins wird das Destillat mit 15 m Kaliumquecksilberjodidlösung (Chinolinreagens) versetzt, die milchiggelbe Flüssigkeit unter Umrühren oder Umschwenken mit wenigen Tropfen einer Quecksilberchloridlösung (5%ig) solange versetzt, als die beim Einfallen eines Tropfens auftretende Orangefärbung von Hg_2J_2 wieder verschwindet. Ein Zuviel von HgCl_2 , kenntlich an der bleibenden Orangefärbung von Niederschlag und Flüssigkeit, ist sorgfältig zu vermeiden.

Nach völligem Absetzen des gelben Niederschlags wird auf einen gewogenen Glasfildertiegel 1 G3 oder 1 G4 filtriert, mit kaltem Waschwasser* ausgewaschen, bei 105°C im Trockenschrank getrocknet und gewogen.

Berechnung: $\text{mg Chinolinniederschlag} \times 0,11 = \text{mg Glycerin}/10 \text{ ml Wein}$,
 $\text{mg Chinolinniederschlag} \times 11 = \text{g Glycerin}/1 \text{ Wein}$.

b) Weine mit mehr als 20 g/l Zucker (süße Weine u. Dessertweine).

40,0 ml bzw. 25,0 ml Wein werden nach der auf Seite 265 beschriebenen Weise (Ba-Methode) entzuckert, von der entzuckerten und entgeisteten Flüssigkeit werden 10,0 ml zur Glycerinbestimmung nach a) verwendet.

Berechnung: $\text{Chinolinniedersch.} \times 0,11 = \text{mg Glycerin in } 4,0 \text{ bzw. } 2,5 \text{ ml Wein}$.
 $\text{Chinolinniedersch.} \times 27,5 \text{ bzw. } 44 = \text{mg Glycerin in } 1 \text{ l Wein}$.

Dieses Chinolinverfahren wurde eingehend überprüft an Traubenweinproben deutschen wie auch ausländischen Ursprungs; auch Brennweine im Sinne des § 40 WZO (Weine zur Herstellung von Weindestillat) wurden mit herangezogen und ließen zweifelsfrei allein aus dem Glycerinwert die Art ihrer Herstellung, nämlich die Alkoholaufstärkung mittels zugesetzten Destillaten erkennen. Besonders eingehend wurde das Verfahren an ausländischen Dessertweinen erprobt, die ja immer wieder bei der Einfuhr in das deutsche Bundesgebiet Gegenstand divergierender Beurteilungen sind und seit Jahren eine ständige Beunruhigung von Import und Export darstellen. Es ist in Handhabung und Ergebnis und in Verbindung mit anderen, kennzeichnenden Merkmalen ein zuverlässiges Hilfsmittel, mit einer für behördliche Entscheidungen notwendigen Sicherheit festzustellen, ob es sich im Einzelfall um Mistellen im Sinne des Art. 8 ABW oder um Dessertweine der verschiedensten Herstellungsart und Bezeichnung nach Kategorien oder ähnlicher Unterscheidung handelt.

Schließlich konnten an Hand zahlreicher, statistischer Weinproben die nach den amtlichen Bestimmungsmethoden (Kalk- und Jodid-Verfahren) gewonnenen Glycerinwerte, die von anderen Analytikern ermittelt wurden, den nach der Chinolinmethode ermittelten Glycerinwerten gegenübergestellt werden. Dabei war zum Teil eine gute Übereinstimmung der Werte festzustellen. Doch fehlte es nicht an Beispielen, die untragbar hohe Unterschiede aufwiesen und dazu angetan waren, zu einer grundsätzlich verschiedenen Beurteilung zu verleiten. Die Echtheit der Chinolin-Glycerinwerte war durch übereinstimmende Doppelbestimmungen gesichert. Im übrigen sei auf die Ergebnisse verwiesen, die in den nachfolgenden Zusammenstellungen veranschaulicht sind.

* Waschwasser ist Wasser, das mit Chinolinquecksilberjodid gesättigt ist.

Tabelle 10.

Deutsche Weine.

1949er Iphöfer Kronberg Silvaner	10,7 g/l Glycerin
1949er Niersteiner Domthal	6,0 g/l ..
1950er Würzburger Stein Traminer	10,7 g/l ..
1950er Würzburger Abtsleite Riesling	9,3 g/l ..
1950er Würzburger Pfaffenberg Müller-Turgau	8,1 g/l ..
1950er Freinsheimer Natur	5,9 g/l ..
1950er St. Martiner Portugieser, trocken gezuckert	5,4 g/l ..

Auslandsweine. a) Trinkweine.

Bezeichnung: in 1 l sind enthalten g	Sp. Verschn. W.	Sp. Verschn. W.	Frz. Verschn. W.	It. Verschn. W.	Frz. W.
Alkohol	121,5	118,5	110,7	114,2	100,2
Extrakt ind.	36,2	35,7	33,1	33,1	25,3
Extrakt red.-fr.	33,2	30,5	32,1	32,0	24,5
red. Zucker	5,5	7,7	3,5	3,6	1,8
Asche	3,50	3,18	3,47	3,2	2,40
Ges. Säure	4,50	4,7	4,6	4,3	5,1
Flücht. Säure	0,7	0,7	0,8	0,6	0,3
Glycerin	10,6	9,0	9,4	9,6	6,5

b) Brennweine.

Bezeichnung: in 1 l sind enthalten g	Frz. Br. W.	Frz. Br. W.	Ital. Br. W.	Jugosl. Br. W.	Jugosl. Br. W.
Alkohol	182,8	181,3	188,4	181,3	179,9
Extrakt ind.	13,2	20,6	18,5	14,2	16,3
Extrakt red.-fr.	13,2	19,4	14,6	14,2	16,3
red. Zucker	1,0	2,2	4,9	1,0	1,0
Asche	0,88	1,92	1,00	—	—
Ges. Säure	5,4	4,0	3,9	4,2	3,8
Flücht. Säure	0,5	1,0	0,8	—	—
Glycerin	3,9	4,8	4,45	5,0	5,8

c) Dessertweine.

Bezeichnung: Gew.-Verh. 20/20 in 1 l sind enth. g	Tarrag. 1,0225	It. Musc. 1,0208	It. Musc. 1,0437	Malaga 1,0472	Madeira 1,0055	Sp. Malv. 1,0018	Sherry 0,9973
Alkohol . . .	127,3	125,8	144,7	147,9	146,3	130,5	165,5
Ges. Säure . .	5,10	5,06	3,2	3,3	6,8	4,7	4,2
Extrakt ind. .	109,7	106,3	170,7	180,8	72,9	213,3	57,4
Extrakt red.-fr.	22,8	—	29,7	21,1	23,6	25,8	31,2
red. Zucker . .	87,9	74,0	142,0	160,7	49,3	188,5	27,2
Asche	2,60	4,29	3,10	3,80	2,90	3,90	6,90
Glycerin . . .	5,90	9,3	3,8	3,6	5,9	4,8	6,7

Bezeichnung: Gew.-Verh. 20/20 in 1 l sind enthalten g	Duoro P. W. 1,0240	Gr. Musc. 1,0730	Alg. D.-W. 1,0249	It. D.-W. 1,0603	It. D.-W. 1,0436	Jugosl. D.-W. 1,0669
Alkohol	163,1	145,5	179,0	144,9	142,7	141,2
Ges. Säure . . .	3,8	3,6	3,6	3,49	3,75	4,39
Extrakt ind. . .	125,3	247,8	132,9	216,5	172,0	232,6
Extrakt red.-fr. .	20,0	13,5	16,1	24,0	25,6	33,4
red. Zucker . . .	106,3	235,3	117,8	192,5	146,4	199,2
Asche	2,20	2,40	2,50	2,36	2,62	2,37
Glycerin	5,2	1,5	3,8	4,3	3,5	3,0

Vergleichende Glycerinbestimmung in Wein.

Bezeichn. v. Wein g Glycerin/l Wein	Bocksbeutel	Rhodter	Niersteiner	D.-W. I	D.-W. II	D.-W. III
Kalkmethode .	4,5	5,9	6,2	5,6	2,5	4,9
Perjodat- methode . . .	—	—	—	—	—	—
Chinolin- methode . . .	5,2	5,8	6,0	4,6	4,4	4,1

Bezeichn. v. Wein g Glycerin/l Wein	P 1713	P 1714	P 1715	318	Malaga
Kalkmethode	—	7,5	—	8,3	3,0
Perjodatmethode	9,4	11,0	10,8	—	—
Chinolinmethode	7,4	7,35	7,5	7,8	3,6

Da die vorliegende Arbeit sich zum Ziel gesetzt hat, eine neue spezifische, verbesserte Bestimmungsmethode von Glycerin in Wein auszuarbeiten, wird in der Schlußbetrachtung davon Abstand genommen, bei den oben mitgeteilten Proben die ermittelten Glycerinwerte im Sinne einer Qualitätsbeurteilung oder Verkehrs- oder Einfuhrfähigkeit der Erzeugnisse auszuwerten; dagegen wird die Feststellung gemacht, daß das gesteckte Ziel einer genauen, raschen und einfachen Glycerinbestimmung erreicht wurde und daß die neue Chinolinmethode zur Glycerinbestimmung auch in Reihenuntersuchungen sich bestens bewährt hat.

Ob die bisherigen, im Schrifttum niedergelegten Glycerinwerte bei Wein eine Korrektur erfahren werden, ist durch umfassende, statistische Untersuchungen aufzuklären. Weitere Forschungen werden auch Anhaltspunkte dafür liefern können, ob und welchen Einfluß bestimmte Kellermaßnahmen wie Tankgärung, Schwefeln und andere auf die Glycerinbildung haben, ob feststehende Beziehungen oder gewisse Gesetzmäßig-

Die einschlägigen Proben waren entgegenkommenderweise von mehreren Fachanstalten, so von der Pfälzischen Chemischen Untersuchungsanstalt *Speyer*, den Staatlich. chemischen Untersuchungsanstalten *Würzburg*, *Hamburg* und *Bremen* so, wie sie dort laufend zur Untersuchung in Einlauf kamen, zur Verfügung gestellt worden, was mit besonderem Dank hier vermerkt sei.

keiten zum Zucker vor der Gärung oder zum gebildeten Alkohol nach der Gärung oder zusammen mit den Summenwerten der Sekundärprodukte alkoholischer Hefegärung wie Bernsteinsäure, Butylenglykol, Acetaldehyd, Acetoin und andere abgeleitet werden können²⁸. Auch Abwandlungen der Chinolinmethode selbst, gegebenenfalls Verbesserungen, sind ins Auge gefaßt und sollen Gegenstand einer späteren zweiten Mitteilung sein.

Zusammenfassung.

1. Nach Durchsicht des umfangreichen Glycerinschrifttums wurde, abweichend von den bisherigen amtlichen und sonstigen Verfahren, in der Bildung und Bestimmung von *Acrolein* ein Weg und Fortschritt zur spezifischen und genauen Bestimmung von Glycerin in Wein gesehen. Untersuchungen an reinen, wäßrigen Glycerinlösungen führten jedoch auf diesem Wege zu unbefriedigenden Ergebnissen.

2. Versuche dagegen, *Acrolein* nach dem Vorbild der SKRAUPschen Synthese in Chinolin überzuführen, ergaben einen vollen Erfolg. Es wurden die optimalen Bedingungen eingehend untersucht hinsichtlich der quantitativen Erfassung von Chinolin als Chinolinquecksilberjodid, hinsichtlich der Bildung von Chinolin und optimalen Dosierungen von konzentrierter Schwefelsäure, Anilin, Nitrobenzol in reinen Glycerinlösungen, in Zuckerlösungen und in Modellweinen mit und ohne Zucker. Die normalen Nebenprodukte alkoholischer Gärung und normale Weinbestandteile stören die Bestimmung nicht: unvergorener Zucker in Mengen von mehr als 20 g/l muß vorher entfernt werden, am besten nach der Ba(OH)_2 -Methode.

3. Die gemachten Beobachtungen werden in einer ausführlichen Arbeitsvorschrift niedergelegt und an deutschen und ausländischen Weinen und Brennweinen, namentlich aber an Dessertweinen erprobt. Vergleichende Bestimmungen von Glycerin in Wein nach der Kalkmethode und nach dem Chinolinverfahren werden mitgeteilt. Die Untersuchungen werden namentlich hinsichtlich einer Vereinfachung der Methode fortgesetzt.

Literatur.

- ¹ THALER, H., u. W. ROOS: diese Z. **131**, 24 (1950). — ² GSPAHN, H.: Inaugural-Dissertation Würzburg (1953). — ³ HÖGL, O.: Z. Unters. Lebensmittel **195**, 177 (1952). — Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 79 (1953). — ⁴ POWICK, W. C.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 66 (1943). — ⁵ POZZI-ESCOT, EMM.: Bull. Assoc. Chimistes **55**, 353 (1938). — ⁶ EKKERT, L.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **72**, 85 (1931). — ⁷ DE COQUET, C.: Bull. Sci. pharmacol. **66**, 49, 235 (1928). — ⁸ DREMAIR, W., H. RIFFART u. K. MOLLENKOPF: diese Z. **119**, 189 (1940). — ⁹ FULMER, E. I., R. I. HICKEY u. L. A. UNDERKOFER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 729 (1940). — ¹⁰ CUTHILL, R., u. C. ATKINS: J. Soc. chem. Ind. **57**, 89 (1938). — ¹¹ FLEURY, P., u. M. FATOME: Annal. Fermentat. **1**, 285 (1935). — J. Pharmac. Chim. **21**, 247 (1935). — STREIBINGER, R., u. J. STREIT: diese Z. **64**, 136 (1924). —

PEYNAUD, E.: Ann. Falsificat. Fraudes **41**, 384 (1948). — ¹² ZEISEL, S., R. FANTO, M. u. I. STRITAR: diese Z. **42**, 549 (1903). — ¹³ SCHÜTZ, F.: Papierfabrikant, techn. wissens. T. **36**, 55 (1938). — ¹⁴ FEIGL, F.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 127 (1937). — ¹⁵ VAN ECK, P. N.: Pharmac. Weekbl. **60**, 1204 (1923). — Biochem. Z. **12**, 179 (1908). — ¹⁶ MOUREU, CH., u. ET. BOIMENU: J. Pharmac. Chim. **27**, 29 (1923). — ¹⁷ GRIEBEL, C., u. F. WEISS: Z. Unters. Lebensmittel **56**, 158 (1928); **48**, 218 (1924). — BEHRENS, H.: Chemiker-Ztg. **27**, 1104 (1903). — ¹⁸ NEUBERG, J. St.: Chem. Zbl. **1933**, I, 2671. — ¹⁹ NEF, I. U.: Liebigs Ann. Chem. **335**, 211 (1904). — ²⁰ DONATH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1771 (1881). — ²¹ GOLDSCHMIDT, G., u. M. v. SCHMIDT: Mh. Chem. **2**, 17 (1881). — ²² FENNER, G., u. T. TAFEL: Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3226 (1899). — ²³ KÖSZEGLI, D., u. E. SALGÓ: diese Z. **136**, 411 (1952). — ²⁴ ASTRUC, A.: C. R. Acad. Sci. **129**, 1021 (1899). — PRIDEAUX, E. B. R., u. A. FARADAY: J. chem. Soc. (Lon'on) **15**, 137 (1919); VORLÄNDER, D.: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1789 (1933); **67**, 145 (1934); vgl. diese Z. **101**, 156 (1935). — DIETZEL, R., u. W. PAUL: K. H. BAUER, Die organische Analyse. 2. Aufl. S. 167. — ²⁵ BORSBACH, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 431 (1890); FRANÇOIS, H., u. L. O. BLANC: C. R. Acad. Sci. **175**, 169 (1922). — ²⁶ DEHN, W. M.: J. Amer. chem. Soc. **48**, 277 (1926). — ²⁷ ELVING, PH. J., B. WARSHOWSKY, E. SHOEMAKER u. J. MARGOLIT: Analyt. Chemistry **20**, 25 (1948). — ²⁸ PEYNAUD, E., u. M. LAFON: Ind. agric. aliment. **69**, 397 (1951); GENEVOIS, L.: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **18**, 295 (1936).

Direktor Dr. O. REICHARD, Dillingen/D., R. Wagnerstr. 4.

Aus dem Zentrallaboratorium der Berliner Gaswerke.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff.

Von

H. ZIMMER.

(Eingegangen am 2. Dezember 1953.)

Ein wichtiger Faktor zur Beurteilung von Benzolen ist der Schwefelkohlenstoffgehalt, der in den meisten Fällen unter einem Prozent liegt. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs bedient man sich hauptsächlich der jodometrischen Xanthogenatmethode nach M. P. MATUSZAK⁴, die auf der Xanthogenatreaktion nach A. W. HOFMANN³ basiert, oder der colorimetrischen Bestimmung mit Kupferoleat-Piperidin¹. Die jodometrische Methode liefert unsichere Werte und kommt infolge ihrer langen Reaktionsdauer für Serienbestimmungen kaum in Frage. Die Kupferoleat-Piperidinmethode bedingt immer ein alkalisches Waschen des zu untersuchenden Benzoles, liefert aber sonst gut reproduzierbare Werte. Die neu entwickelte colorimetrische Schwefelkohlenstoffbestimmung gestattet mit einem geringen Aufwand an Zeit und Chemikalien, den Schwefelkohlenstoffgehalt eines Benzoles recht genau zu bestimmen.

Die Methode beruht auf der bekannten Reaktion von Xanthogensäure mit Molybdänverbindungen. Bei den Versuchen stellte es sich heraus, daß die gefärbte Komplexverbindung sich mit violettroter Farbe in Benzol löst. Das Prinzip der Bestimmung ist folgendes: Der vorhandene Schwefelkohlenstoff wird mit alkoholischer Kalilauge zu Kaliumxanthogenat umgesetzt, und dieses mit Molybdat zur Reaktion gebracht. Die auftretende Rotfärbung wird mit Modellösungen von Schwefelkohlenstoff in Kristallbenzol verglichen. Eine Schwierigkeit lag darin, die geeignetste Form der Einführung des Molybdäns in den Komplex zu finden. In den Versuchsreihen wurde gefunden, daß ein Gemisch von komplexen Chloromolybdänsäuren und Oxychloriden verschiedener Wertigkeit mit einem geringen Gehalt an freiem Chlor die genauesten Ergebnisse liefert². Der Gehalt an freiem Chlor bedingt eine Stabilisierung der Färbung. Größere Chlormengen aber oxydieren sofort das Molybdat und zerstören praktisch den Komplex.

Die Molybdän-Xanthogenatverbindung ist etwa 2 Std beständig. Man muß aber sofort colorimetrieren, da im Laufe der Zeit eine Farbvertiefung eintritt.

Im allgemeinen ist die Bestimmung gegen Störungen unempfindlich. Starke Oxydations- oder Reduktionsmittel, z. B. Salpetersäure oder Zinn(II)-chlorid beeinflussen die Resultate jedoch sehr. Es wird aber kaum der Fall eintreten, daß Schwefelkohlenstoff neben den oben genannten Stoffen vorliegt. Von den Verbindungen, die im Benzolvorprodukt als Verunreinigungen vorliegen können, beeinflussen größere Phenolmengen über 15 mg/ml die Reaktion nur durch ihre Eigenfärbung. Thiophen, Amine, aktiver Schwefel sowie Harze reagieren nicht mit. Schwefelwasserstoff und Mercaptane stören erst in Konzentrationen, die ihre Löslichkeit in Rohbenzolen bei weitem übersteigen. Absolut störend wirkt Phenylhydrazin, das mit Molybdänsalzen eine Rotfärbung ergibt. Es besteht aber kaum die Gefahr, daß in Rohbenzolen Phenylhydrazin in größeren Mengen vorhanden ist. Spuren organischer, störender Verbindungen werden durch den Chlorgehalt der Reagenslösung beseitigt. Zu beachten ist die absolute Sauberkeit der Prüfröhrchen, die nach jedem Versuch mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure gereinigt werden müssen.

Ausführung der Bestimmung.

1 ml der zu untersuchenden Probe mit einem Schwefelkohlenstoffgehalt von 0,04–0,10 Gew.% wird mit 2 ml 10%iger alkoholischer Kalilauge versetzt und 15 min stehen gelassen. Die vollständige Umsetzung des Schwefelkohlenstoffs wird nur gewährleistet, wenn die Zeit von 15 min eingehalten wird. Hierauf setzt man 2 ml der Reagenslösung sowie 2 ml Wasser zu und schüttelt kräftig. Beim Stehen tritt dann eine einwandfreie Entmischung Wasser-Benzol ein. Die Benzolschicht ist je nach dem Schwefelkohlenstoffgehalt rot bis rotviolett gefärbt und kann mit den gleichzeitig angesetzten Modellösungen verglichen werden. Als Vergleichslösungen dienen Schwefelkohlenstofflösungen in Kristallbenzol mit 0,04–0,10 Gew.%

CS_2 -Gehalt. Wichtig ist, daß für jede Bestimmungsserie neue Vergleichslösungen gleichzeitig mit den Analysenproben angesetzt werden. Die feine Abstufung der Färbung gestattet es, die Schwefelkohlenstoffgehalte auf 0,02 Gew. % sicher einzustufen. Bei einiger Übung kann man den Gehalt auf 0,01 % genau angeben. Der Ablesbereich liegt zwischen 0,04—0,10 Gew. % Schwefelkohlenstoff. Man kann also sagen, der Gehalt liegt z. B. zwischen 0,04 und 0,06 %, oder 0,05 und 0,07 Gew. %. Zwischenwerte können nur mit einiger Übung festgestellt werden.

Zu beachten ist, daß bei gefärbten Proben unbedingt ein farbloses Destillat herzustellen ist, da sonst Mischfarben entstehen, die nicht eingestuft werden können. Bei Schwefelkohlenstoffgehalten über 0,10 Gew. % muß die Probe mit Kristallbenzol verdünnt werden, um in den oben erwähnten Meßbereich zu gelangen.

Darstellung der Reagenslösung.

Man löst 20 g wasserfreies Ammoniummolybdat in 100 ml konz. Salzsäure. Die ausfallende Molybdänsäure wird unter Erwärmen in Lösung gebracht. Es werden dann 100 ml Wasser und 2 ml 30 % ige Wasserstoffperoxydlösung hinzugegeben und die entstehenden Chlordämpfe verkocht. Wenn die Reagenslösung nur noch schwach gelblich bzw. farblos geworden ist, prüfe man den pH-Wert, der bei 1,5 liegen soll. Die Reagenslösung, die eine Dichte von $\approx 1,10$ hat, ist in einer braunen Flasche unbegrenzt haltbar.

Beispiele für die Anwendung des Bestimmungsverfahrens.

A. *Untersuchung von Reinbenzolen.* Man arbeitet am besten ohne Verdünnung, da der CS_2 -Gehalt eines Reinbenzoles meistens unter 0,10 Gew. % liegt. Wenn weniger als 0,04 Gew. % CS_2 vorliegen, muß man durch Destillation anreichern. Es empfiehlt sich, die Modellösungen von 0,04 Gew. % aufwärts um je 0,01 Gew. % zu steigern, bis zur höchsten Konzentration von 0,10 Gew. % Schwefelkohlenstoff in Kristallbenzol.

B. *Untersuchung von Rohbenzolen.* Da Rohbenzole meist gefärbt sind, müssen sie für die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes entfärbt werden. Dies gelingt in den meisten Fällen durch Destillation unter Verwendung eines Fraktionieraufsatzes. Der gesamte Schwefelkohlenstoffgehalt befindet sich in den 30—40 Gew. % des Benzols betragenden Anfangsfraktionen. In schwierigen Fällen führt eine vorgeschaltete Raffination mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure mittlerer Konzentration zum Ziele. Aus der mengenmäßigen Beziehung der CS_2 -haltigen Fraktion zum Rohbenzol läßt sich sein CS_2 -Gehalt berechnen.

Beleganalysen.

A. 100 ml Reinbenzol wurden nach Zusatz von 1,8416 g CS_2 mit Fraktionieraufsatz destilliert. Es wurden 40,79 g Destillat aufgefangen. Das entspricht einem Schwefelkohlenstoffgehalt von 4,51 Gew. %. Aus dieser Lösung wurden 4 Lösungen verschiedener Konzentrationen hergestellt und gegen Vergleichslösungen von empirischen Gehalten geprüft.

Lösung	berechneter Gehalt	gefundener Gehalt
1	0,12 Gew. %	0,11 Gew. %
2	0,07 Gew. %	0,07 Gew. %
3	0,06 Gew. %	0,07 Gew. %
4	0,09 Gew. %	0,08 Gew. %

B. In einem Benzolvorprodukt wurden nach Destillation und entsprechender Verdünnung 0,10 Gew. % CS_2 gefunden. Mit demselben Benzol wurde eine Raffination vorgenommen. 500 ml wurden in einem Scheidetrichter nacheinander 2 mal mit je 10 Vol. % Natronlauge (D 1.1) und hierauf einmal mit 7,5 Vol. % Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,33 — 43% H_2SO_4 5 min lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen wurden die wäßrigen Flüssigkeiten jedesmal sorgfältig entfernt. Nach anschließender Destillation wurde eine Prüfung durchgeführt: *Gefunden wurden 0,10 Gew. % Schwefelkohlenstoff.*

Aus der Übereinstimmung dieser beiden Ergebnisse ist zu entnehmen, daß außer der Eigenfärbung, die ja durch Destillation entfernt wurde, andere Verunreinigungen des Rohproduktes das Verfahren nicht beeinflussen.

C. Vergleiche zwischen der Kupferoleat-Piperidinmethode und dem neuen Verfahren.

Berechneter Gehalt	Neues Verfahren	Kupferoleat-Piperidinmethode
0,11 Gew. %	0,11 Gew. %	0,12 Gew. %
0,04 Gew. %	0,05 Gew. %	0,05 Gew. %
0,09 Gew. %	0,08 Gew. %	0,08 Gew. %
0,06 Gew. %	0,05 Gew. %	0,06 Gew. %
0,07 Gew. %	0,07 Gew. %	0,08 Gew. %

Die Beleganalysen zeigen, daß das neue Verfahren gut reproduzierbare Werte liefert. Die gute Übereinstimmung wird aber nur durch genaues Einhalten der Arbeitsvorschrift gewährleistet.

Literatur.

¹ DEMANN, W., u. A. ADELSBERGER: Glückauf **75**, 556 (1939); vgl. diese Z. **120**, 125 (1940). — ² Vgl. GMELINS Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl., Syst.-Nr. 53, S. 169ff. (1935). — ³ HOFMANN, A. W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1732 (1880); vgl. diese Z. **20**, 125 (1881). — ⁴ MATYSZAK, M. P.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 98 (1932); vgl. diese Z. **96**, 459 (1934).

H. ZIMMER, Berlin SW 61, Mehringdamm 53.

Aus den Farbenfabriken Bayer A.G., Wuppertal-Elberfeld.

Quantitative infrarotspektroskopische Bestimmung des Isomerenverhältnisses in dem System-Insecticid „Systox“.

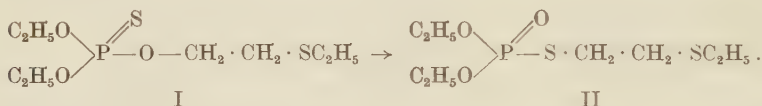
Von

A. HENGLEIN, G. SCHRADER und R. MÜHLMANN.

Mit 3 Textabbildungen.

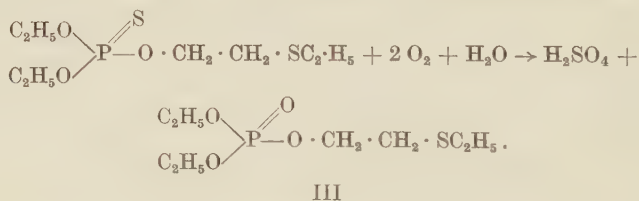
(Eingegangen am 11. Dezember 1953.)

Das im Handel befindliche System-Insecticid* „Systox“ kommt in zwei isomeren Verbindungen vor. Wie alle Thionophosphorsäureester lagert sich bei höherer Temperatur oder in wäßriger *Lösung* auch der Wirkstoff des unter dem Namen „Systox“⁵ bekannt gewordenen O,O-Di-äthyl-thiono-phosphorsäure-O-(β-S-äthyl)-äthylesters (I) in die isomere Form (II) um:



Eine Rückverwandlung der Thiolform (II) in die Thionoform (I) wird nicht beobachtet.

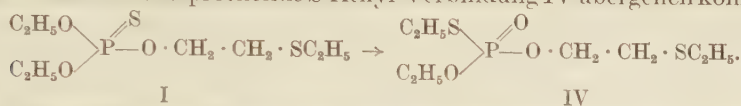
Auch ein Oxydationsvorgang⁴ in wäßriger Lösung in dem Sinne, daß der in der Verbindung (I) am Phosphor doppelgebundene Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt wird, konnte nicht beobachtet werden:



Ein dritter Fall einer Isomerie wäre noch dadurch möglich, daß der Wirkstoff „Systox“ unter Austausch des am Phosphor doppelgebundenen

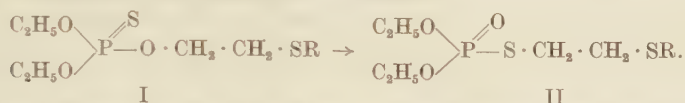
* Unter System-Insecticiden (im englischen Schrifttum als „systemic-insecticides“ bezeichnet) werden solche Substanzen verstanden, die von der Wurzel oder vom Blatt aus in das Leitsystem lebender Pflanzen eindringen, dort transportiert werden und den so behandelten Pflanzen einen — je nach der Substanzart — verschieden langen Schutz gegen saugende Insekten verleihen.

Schwefels in die entsprechende S-Äthyl-Verbindung IV übergehen könnte:



Auch dieser Vorgang findet unter den uns bekannten Bedingungen weder bei höherer Temperatur noch in wäßriger Lösung statt! Die von C. S. HARTLEY³ wahrscheinlich gemachten, mehrfachen Isomeriefälle bzw. Oxydationen sind daher nach sorgfältiger Prüfung der ganzen Stoffklasse folgendermaßen richtigzustellen:

Der Wirkstoff „Systox“ lagert sich nur in der Richtung um, daß aus der Thionoform I die Thiolform II entsteht:



Mit dieser Feststellung ist die Analyse von „Systox“ auf eine einfache Grundlage gestellt.

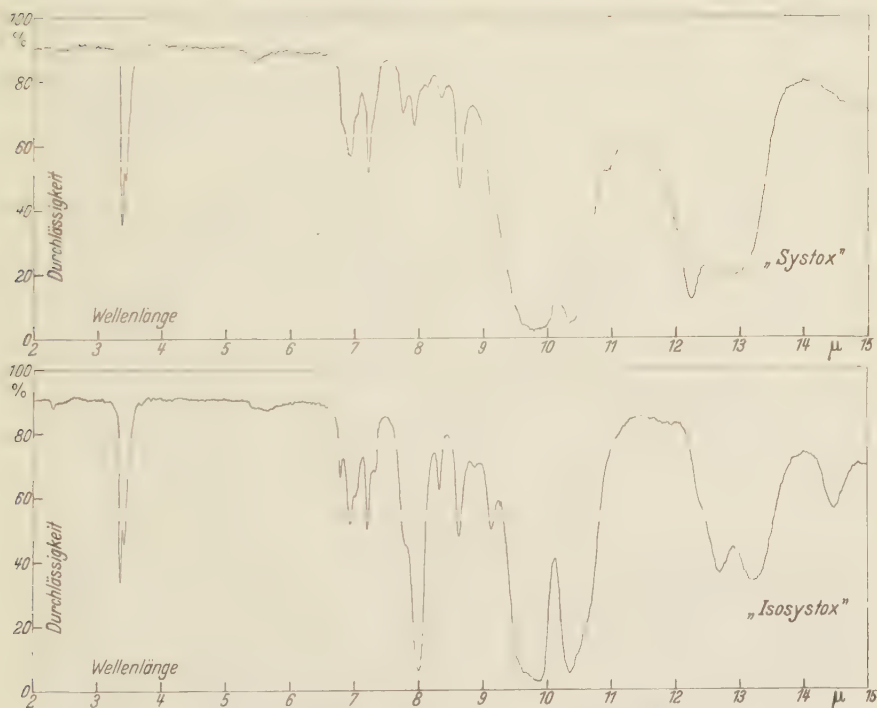


Abb. 1. Infrarotspektrogramme von „Systox“ und „Isosystox“.

Die Thionoform I (in der Folge „Systox“ genannt) besitzt ein Infrarotspektrum, das sich vom Spektrum der Thiolform II (in der Folge

„Isosystox“ genannt) an mehreren Stellen charakteristisch unterscheidet (Abb. 1, S. 277). Wenn man daher die Infrarotspektrogramme der chemisch reinen Verbindungen I und II aufgenommen hat und aus bekannten Mischungen von I und II eine Eichkurve aufgenommen hat, ist es leicht, auf Grund dieser Unterlagen unbekannte „Systox“-Gemische schnell zu analysieren (Abb. 2).

Zum Verständnis der infrarotspektroskopischen Analyse eines technischen „Systox“-Präparates möchten wir folgendes vorausschicken:

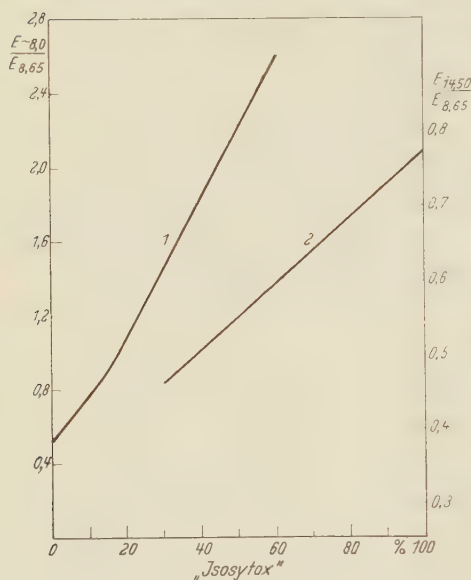


Abb. 2. Eichkurve für Infrarotanalyse von Systoxgemischen.

„Systox“ und „Isosystox“ besitzen als Verbindungen mit zahlreichen polaren Gruppen sehr starke Absorptionsbanden im Infrarot, so daß das Spektrum des unverdünnten Gemisches nur bei sehr kleinen Schichtdicken aufgenommen werden kann. Die Spektren der reinen Isomeren im Bereich zwischen 2μ und 15μ bei einer Küvettendicke von $0,005\text{mm}$ zeigt Abb. 1. Charakteristische und zur quantitativen Analyse brauchbare Schlüsselbanden liegen an folgenden Stellen:

Im Spektrum des „Isosystox“ erscheint bei $8,00\mu$ (1250cm^{-1}) eine intensive Bande durch die Valenzschwingung der semipolaren PO-Bindung^{1, 2}, während das „Systox“ in diesem Gebiet bei

$7,95\mu$ nur schwache Absorption besitzt. Ferner erscheint im Spektrum des „Isosystox“ eine Bande mittlerer Stärke bei $14,50\mu$ (690cm^{-1}), während „Systox“ an dieser Stelle mäßig absorbiert. Im Spektrum des „Systox“ tritt eine intensive Bande bei $12,25\mu$ (816cm^{-1}) auf, die vielleicht der Valenzschwingung der semipolaren PS-Bindung zuzuordnen ist¹ (S. 14); an dieser Stelle besitzt das „Isosystox“ geringe Absorption.

Um Schwankungen der Küvettendicke oder der Einstellung des Spektrographen weitgehend auszuschalten, verwendet man bei der Analyse von Zweistoffgemischen im allgemeinen zwei Schlüsselbanden bei verschiedenen Wellenlängen. Sind E_1 und E_2 die gemessenen Extinktionen des unbekannten Gemisches an diesen Stellen, so ergeben sich die Gewichtsanteile x_1 und x_2 der Bestandteile aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned} E_1 &= d(f_{11}x_1 + f_{12}x_2) \\ E_2 &= d(f_{21}x_1 + f_{22}x_2), \end{aligned} \quad (1)$$

wobei die f_{ik} die aus den Spektren der reinen Substanzen ermittelten Extinktionskoeffizienten sind. Besonders einfach wird die Analyse, wenn die Spektren beider Komponenten eine Bande gleicher Frequenz und gleicher Intensität besitzen. Ist z. B. $f_{21} = f_{22}$, so wird wegen $x_2 = 1 - x_1$:

$$x_1 = \frac{E_1}{E_2} \cdot \frac{f_{22}}{f_{11} - f_{12}} = \frac{f_{12}}{f_{11} - f_{12}}. \quad (2)$$

Diese Beziehung gilt exakt, wenn das BEERSche Gesetz bei allen Mischungsverhältnissen erfüllt ist. Eine Bande, die im Spektrum von „Systox“ und von „Isosystox“ praktisch die gleiche Wellenlänge und denselben Extinktionskoeffizienten besitzt, tritt bei $8,65 \mu$ (1156 cm^{-1}) mit mittlerer Intensität auf. Wählt man die Schichtdicke der Küvette zwischen 0,005 und 0,007 mm, so kann der Gehalt an „Isosystox“ in Gemischen bis zu 50% „Isosystox“ durch Vergleich der Extinktion der Bande bei 8μ mit der Extinktion der $8,65 \mu$ -Bande ermittelt werden. Bei höheren Gehalten an „Isosystox“ wird die Extinktion der 8μ -Bande bereits zu groß; jedoch ist dann gerade die Bande bei $14,50 \mu$ intensiv genug, so daß durch Vergleich ihrer Extinktion mit der Extinktion der Bezugsbande bei $8,65 \mu$ solche Gemische bestimmt werden können. Um etwaige Abweichungen vom BEERSchen Gesetz auszuschalten, wurden Eichkurven mit Hilfe von Gemischen bekannter Zusammensetzung ermittelt, die in Abb. 2 wiedergegeben werden. Diese Eichkurven sind Gerade, es ist also das BEERSche Gesetz für diese Banden erfüllt. Bei kleinen „Isosystox“-Gehalten besitzt die schwache Bande des Systox bei $7,95 \mu$ an der Gesamtaborption bei 8μ merklichen Anteil, wodurch eine Frequenzverschiebung des Maximums dieser Bande zustandekommt. Da es zweckmäßiger ist, die Extinktion der Bande bei 8μ im Bandenmaximum und nicht genau bei $8,00 \mu$ zu ermitteln, weicht die Eichkurve bei kleinen „Isosystox“-Gehalten ein wenig von der Geraden ab.

Für eine Bestimmung wird der kleine Bereich zwischen $7,5 \mu$ und 9μ aufgenommen. Erscheint die 8μ -Bande mit zu hoher Extinktion, wird noch die Bande bei $14,50 \mu$ aufgenommen. Die Dauer für eine Analyse beträgt 5–10 min.

Analysenmethode.

Die Analysen werden durchgeführt mit einem Doppelstrahlspektrographen, Modell Perkin-Elmer 21. Die Küvette besteht im wesentlichen aus zwei Kochsalzscheiben, die in einer metallischen Halterung gegeneinandergepreßt werden, wobei durch einen zwischen ihnen liegenden Ring aus Stanniolpapier ein Abstand von etwa 0,005 mm gewährleistet wird. Eine Scheibe besitzt zwei Durchbohrungen, durch die die Flüssigkeit eingespritzt bzw. abgesaugt werden kann. Es ist bei diesen kleinen Schichtdicken notwendig, das Einziehen der Flüssigkeit zwischen die beiden Platten durch Saugen an einer Bohrung zu bewirken. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Einspritzen von Tetrachlorkohlenstoff bei gleichzeitigem Saugen an einer Bohrung. Nach Auseinandernehmen der Küvette oder Auswechseln der

Kochsalzscheiben ist keine Änderung der Eichkurve nötig, sofern man mit einem relativen Fehler von 5% rechnet. Höhere Meßgenauigkeit läßt sich erreichen, wenn die Eichkurven ab und zu mit Hilfe von Gemischen bekannter Zusammensetzung korrigiert werden.

Das Arbeiten mit Küvetten sehr geringer Schichtdicke läßt sich umgehen, indem man die Messung in derselben Weise durchführt mit Küvetten größerer Schichtdicke unter Verwendung von verdünnten Lösungen des Gemisches. Bei 0,15 mm Schichtdicke eignen sich 3% ige Lösungen von „Systox-Isosystox“-Gemischen in Schwefelkohlenstoff. Statt der Bezugsbande bei $8,65\ \mu$ kann auch als Schlüsselbande für „Systox“ die eingangs erwähnte Bande bei $12,25\ \mu$ angewendet werden, wobei die Auswertung der Analyse durch Auflösen der Gleichung 1 entsprechenden Gleichungen erfolgt. Der Zeitaufwand ist bei diesen Meßverfahren jedoch größer und das Arbeiten mit Lösungen von Schwefelkohlenstoff wegen seiner leichten Verdampfbarkeit wenig angenehm.

Das beschriebene Meßverfahren ermöglicht eine rasche und genaue Bestimmung von „Isosystox“ neben „Systox“. Die infrarotspektrographische Bestimmung ist zuverlässiger als die bisher bekannten chemischen Analysenverfahren und besitzt bei Verwendung eines modernen registrierenden Infrarotspektrophotometers den Vorteil einer dokumentarischen Festlegung des Analyseergebnisses, womit die Möglichkeit gegeben ist, es nachträglich zu überprüfen.

Da das im Handel befindliche technische „Systox“ Anteile eines Emulgators enthält, der die Messung im Infrarot empfindlich stört, ist es notwendig, diesen Emulgator vorher sorgfältig zu entfernen.

Trennung des Emulgators vom technischen „Systox“.

Abb. 3. Flüssigkeitsextraktor.

20 ml einer handelsüblichen „Systox“-Probe werden in einem kleinen Flüssigkeitsextraktor (Abb. 3) mit etwa 50–70 ml Petroläther 40–50 min lang extrahiert. Nach Beendigung der Extraktion wird die im Rohr *E* über dem Emulgator stehende Petrolätherschicht in den Siedekolben *K* übergespült und der Kolbeninhalt abgekühlt. Dabei trübt

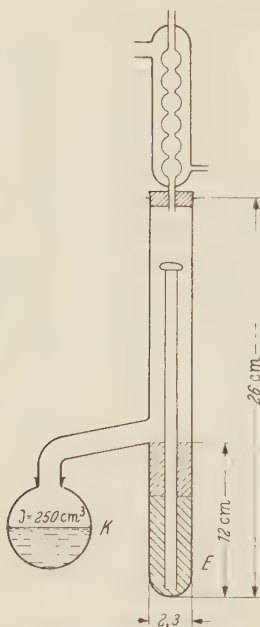


Tabelle 1.

Probe	Gehalt an „Isosystox“ aus dem Infrarotspektrogramm ermittelt	Gehalt an „Isosystox“ durch chemische Analyse ermittelt
1	30 %	31,5 %
2	32 %	28 %
3	33 %	30 %
4	31 %	26 %
5	29 %	27 %

sich die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung geringer mitextrahierter Emulgatormengen. Man läßt 10–15 min absetzen, gießt von den Spuren Emulgator ab und dampft im Vakuum ein. Das so erhaltene Produkt kann direkt für die Messung verwendet werden. Die vorstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Meßergebnisse im Infrarot im Vergleich zu dem durch chemische Analyse festgestellten Isomeren-Gehalt.

Für die Durchführung zahlreicher Analysen danken wir Fräulein R. RANK.

Literatur.

¹ DAASCH, L. W., and D. C. SMITH: Infrared spectra of phosphorus compounds. Naval Research Laboratory, Washington 1950. — ² GORE, R. C.: Faraday Society Discussion 138 (1950). — ³ HARTLEY, C. S.: World Crops 4, 397 (1952). — ⁴ Vgl. R. L. METCALF und R. B. MARCH: J. econ. Entomol. 46, 288–294 (1953). — ⁵ SCHRADER, G.: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage von organischen Fluor- und Phosphorverbindungen. Monographie Nr. 62, 2. Aufl., S. 66 (1952).

Dr. G. SCHRADER, Farbenfabriken Bayer A. G., Wuppertal-Elberfeld.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Literatur. L. W. HAASE, gemeinsam mit H. STOFF, G. GAD und W. WESLY: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*. Physikalische, chemische und bakteriologische Verfahren. Herausgegeben im Auftrage der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker E. V. 180 Seiten. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße. 1954. Preis Ganzleinen DM 12,40.

Nachdem 1935 zum ersten Male „Einheitsverfahren“ von der Fachgruppe für Wasserchemie des Vereins Deutscher Chemiker herausgegeben worden waren, liegt nunmehr die seit längerer Zeit erwartete neue Fassung dieser Methoden vor. Sie sollen nach dem Wunsche der Fachgruppe dazu dienen, „vergleichbare Untersuchungsergebnisse mit den besten derzeitigen Methoden zu liefern, ohne die selbständige Forschung und Anpassung an besondere Gegebenheiten zu unterbinden.“ Gegenüber der ersten Fassung sind naturgemäß eine Reihe von Verfahren ausgetauscht oder verbessert worden. Zu beachten sind z. B. die Angaben über die Bestimmung des freien Chlors. Ferner sind Methoden aufgenommen worden, die im Laufe der Zeit besonderes Interesse fanden, wie z. B. zur Untersuchung von Kesselspeisewässern, außerdem sind nunmehr auch Verfahren der Schlamm- und Schlickuntersuchung sowie der Wasserbakteriologie in dem Buch enthalten. Allerdings wäre es erwünscht gewesen, wenn die letzten etwas umfangreicher dargestellt worden wären.

Die Anordnung des Inhaltes entspricht der der früheren „Einheitsverfahren“. Nach kurzen Ausführungen über die Probenahme sowie über die Angabe der Untersuchungsergebnisse folgt die Beschreibung der Sinnesprüfungen, der physikalisch-chemischen Untersuchungen, der Bestimmung der Anionen, Kationen sowie der Niechtelektrolyte. Anschließend wird die Bestimmung von Gasen und chemischer Gruppen sowie die Untersuchung von Kesselspeise- und Kesselwässern besprochen. Den Abschluß bilden Richtlinien zur bakteriologischen Probenahme und einleitend

bakteriologischen Untersuchung. Verfahren, von denen angenommen wird, daß sie endgültig sind, sind besonders bezeichnet.

Das Buch gehört in die Hand eines jeden, der mit der Untersuchung von Wasser irgendwelcher Art zu tun hat. Es wäre zu begrüßen, wenn der Zweck dieser ausgewählten Verfahren, überall vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, erreicht würde.

A. GEHRING.

Wasser, Abwasser. *Über die im vergangenen Jahr veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiet der analytischen Untersuchung von Wasser* berichten S. K. LOVE und L. L. THATCHER¹ in einer Übersicht mit 183 Literaturzitaten. Die Übersicht enthält folgende Abschnitte: Analyse und Kontrolle mit Hilfe von Instrumenten; Spurenelemente; Eisen, Aluminium, Chrom; Mangan, Kupfer, Zink, Blei; Erdalkalimetalle; Alkalimetalle; Acidität, Basizität und Kohlendioxyd; Sulfat, Sulfit und Sulfid; Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid; SiO_2 und Phosphat; Restchlor; gelöster Sauerstoff; Sauerstoffverbrauch für biologische Oxydation; Stickstoffverbindungen; Phenole und andere organische Substanzen; Farbe und Trübung; Radioaktivität und Isotope. Ferner wird besonders auf eine im vergangenen Jahr erschienene zusammenfassende Arbeit² über Abwässer und Wasserverunreinigungen hingewiesen, die für den Wasserchemiker 52 Literaturhinweise über analytische Methoden und 94 Hinweise für radioaktive Methoden bringt.

BARBARA GÜNTHER.

E. MÖHLAU³ teilt eine *neuartige übersichtliche Darstellungsweise der Analysenwerte für Wasseruntersuchungen* in Tabellen (siehe Original) mit, die in Verbindung mit der Anwendung von Kationenaustauschern unter Benutzung der Meßgröße „Millival pro Liter“ besonders hinsichtlich der vergleichenden Übersicht der ermittelten Werte der vorhandenen ionisierten Bestandteile Vorteile bietet. Zur *Bestimmung von (echt und kolloid gelöster) Kieselsäure* wird der Durchlauf der Wasserprobe durch das H-Kationenaustauscher-Filter (100 ml) in üblicher Weise eingedampft, der Rückstand gegläht und als SiO_2 in mMol berechnet.

R. KLEMENT.

Eine einfache Bürette zur Wasserhärtebestimmung mit Seifenlösung nach BOUTRON-BOUDET beschreibt G. ACERBI⁴. Es handelt sich um eine Modifikation der bekannten MOHRschen Bürette.

H. FREYTAG.

Um bei der Bestimmung von Schwermetallen (Kupfer, Eisen) und Kieselsäure in chromatbehandeltem Kühlwasser Störungen durch das Chromat zu vermeiden, benutzen S. SUSSMAN und I. L. PORTNOY⁵ die Trennung durch Ionenaustauscher. Will man die Schwermetalle bestimmen, so läßt man das Wasser durch eine Kationenaustauschersäule (z. B. Dowex 50) fließen, wobei die Metalle adsorbiert werden, während das Chromat gelöst bleibt. Danach löst man die Metalle mit 15%iger Salzsäure wieder vom Austauscher ab, wobei dieser gleichzeitig zur nächsten Bestimmung regeneriert wird. Das Eluat dampft man zur Zerstörung von organischen Substanzen aus dem Austauscher, die die Metallbestimmung stören könnten, unter Zusatz von 1 ml konzentrierter Salpetersäure ein, nimmt den Rückstand mit wenig verdünnter Salzsäure auf und bestimmt die Metalle nach bekannten Verfahren. Die Prüfung der Methode zeigte einwandfreie Ergebnisse für Kupfer und auch für Eisen, falls das Wasser nicht mehr als 12 mg Fe im Liter enthielt, bei höherem Eisengehalt wurde etwas zu wenig Fe gefunden. Soll die gelöste Kieselsäure bestimmt werden, so adsorbiert man das Chromat an einem durch Behandlung mit

¹ Analyt. Chemistry **25**, 65–74 (1953). U. S. Geological Survey, Washington D.C.

² Sewage ind. Wastes **24**, 541 (1952).

³ Pharmaz. Zentralhalle Dtschld **92**, 281–285 (1953). Bez.-Hyg.-Inst., Dresden.

⁴ Ind. saccharif. ital. **45**, 295 (1952).

⁵ Analyt. Chemistry **24**, 1644–1646 (1952). Water Service Lab., Inc., New York.

5%iger Salzsäure chloridbeladenen Anionenaustauscher mit schwach basischen Eigenschaften (z. B. Amberlite IR-4B oder De-Acidite), der die Kieselsäure hindurchläßt. Ist der Austauscher nach mehrfachem Gebrauch erschöpft, was man an beginnender Gelbfärbung (Chromat) des ablaufenden Wassers erkennt, dann regeneriert man ihn, indem man ihn mit 1:1 verdünntem Ammoniak und anschließend mit 5%iger Salzsäure wäscht. Die Kieselsäurewerte sind einwandfrei.

F. NEUMANN.

Die bisher bei der colorimetrischen Kupferbestimmung in Wasser (mit Natriumdiäthylthiocarbaminat) durch die Anwesenheit von Eisen, Zink und Blei verursachten Störungen können nach C. A. NOLL und L. D. BETZ¹ vermieden werden, wenn man die Konzentration der Reagenslösung auf 1% des bisherigen Wertes herabsetzt und außerdem die Ammoniumhydroxydlösung verdünnt. Folgende Substanzen stören bei der abgeänderten Methode nicht: Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl , NaNO_2 , KNO_3 , CaCl_2 , MgSO_4 (bis zu je 1000 mg Liter), K_2CrO_4 (bis zu 500 mg/Liter), Tannin (bis zu 50 mg Liter), $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (bis zu 5 mg Liter), Fe, Zn (bis zu 10 mg/Liter) und Pb (bis zu 2 mg Liter). — *Arbeitsvorschrift*. Man gibt zu 10 ml des zu untersuchenden Wassers 10 ml 0,25 n Ammoniumhydroxydlösung und 10 ml 0,01%iger Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung. Nach 1—5 min mißt man die Farbintensität bei etwa 448 m μ (Absorptionsmaximum) und liest den Kupfergehalt aus einer Eichkurve ab. Als Bezugslösung dient ein Gemisch von 10 ml Probe, 10 ml 0,25 n Ammoniumhydroxydlösung und 10 ml dest. Wasser. Das BEERSche Gesetz gilt, die Temperatur (20—36°C) ist ohne Einfluß.

H. SCHMIDT.

T. J. CHOW und T. G. THOMPSON² benutzen für die Kupferbestimmung im Seewasser die Umsetzung mit Natriumdiäthylthiocarbaminat und anschließender Extraktion des Komplexes mit Xylol. — *Ausführung*. 500 ml durch einen Glasfiltertiegel filtriertes Seewasser werden in einer Polyäthylenflasche mit 2 ml 1%iger Na-Diäthylthiocarbaminatlösung vom pH-Wert 10 und 5 ml dest. Xylol 1 Std lang auf einer Schüttelmaschine extrahiert. Der Xylolextrakt wird abpipettiert und im Spektralphotometer bei 436 m μ gegen Xylol gemessen. Die Eichkurve wird durch Zugabe von steigenden Mengen Cu-Testlösung (0,25 μg -Atome Cu/ml) zu 500 ml Seewasser mit einem Chlorgehalt von etwa 18‰ unter den gleichen Bedingungen bei pH 8 aufgestellt. Der Cu-Carbaminatextrakt ist bei diffusem Licht 48 Std beständig, bei hellem Licht verblaßt er langsam. Fe, Mn und U geben unter den gewählten Bedingungen ebenfalls gefärbte Verbindungen, die aber sehr schnell verblassen oder in Xylol unlöslich sind und daher nicht stören. Ni, Co und Bi haben einen geringen Einfluß auf die Bestimmung, brauchen aber, da ihr Gehalt im Seewasser sehr gering ist, nur in Sonderfällen berücksichtigt zu werden. Die untere Empfindlichkeit der Methode wird mit etwa 0,002 μg -Atomen Cu angegeben.

H. POHL.

J. M. KRUSE und M. G. MELLON³ untersuchten die Möglichkeiten zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Cyanid und Rhodanid in industriellen Abwässern. Für die Cyanidbestimmung erwies sich die etwas abgeänderte Methode mit Pyridin-Pyrazolon von J. EPSTEIN⁴ am geeignetsten. Die Rhodanidbestimmung gründet sich auf die Überführung in Pyridinkupferrhodanid, das mit CHCl_3 ausgeschüttelt und dann photometriert wird. — *Ausführung*: 1. *Freies Cyanid-Ion*.

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1894—1895 (1952). W. H. & L. D. Betz, Gillingham a. Worth Sts., Philadelphia, Pa. (USA.).

² J. Marine Res. **11**, 124—138 (1952). Oceanographic Lab., Univ. Seattle, Washington.

³ Analyt. Chemistry **25**, 446—450 (1953). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA).

⁴ Analyt. Chemistry **19**, 272 (1947).

20 ml des zu untersuchenden Wassers werden mit einer Pufferlösung aus KH_2PO_4 und Na_2HPO_4 auf pH 6,8 gebracht. Man filtriert die ausgefallenen Metallhydroxyde ab, fügt 0,25 ml einer 1%igen Lösung von Chloramin T (zur Überführung von CN^- in CNCl) hinzu und verschließt sofort das Gefäß. Nach 60 sec werden 15 ml der Reagenslösung zugegeben und nach weiteren 30 min wird die blaue Farbe bei 620 $\text{m}\mu$ photometriert. — *Reagens.* Man löst 0,5 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in 200 ml Wasser von 75° C. 5 Teile der abgekühlten Lösung gibt man zu 1 Teil einer 0,1%igen Lösung von Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in Pyridin. Das Reagens ist nur wenige Tage beständig. — 2. *Gesamtcyanid.* Die meisten Cyanidkomplexe können durch Destillation mit starken Säuren zerlegt werden, besonders wenn noch ein Komplexbildner, in diesem Fall *Äthylendiamintetraessigsäure* (Versene), zugesetzt wird. Zur klaren Lösung der Probe gibt man 10 ml einer alkalischen 16%igen Lösung von Versene und läßt die so erhaltene Lösung langsam zu einer kochenden Lösung von Phosphorsäure (35 ml 85%ige H_3PO_4 in 135 ml Lösung) fließen. Die entweichende Blausäure wird in Wasser, oder besser 2%iger Natriumacetatlösung aufgefangen; bewahrt hat sich Destillation unter etwas vermindertem Druck. Man destilliert, bis der Rückstand sirupös wird. Im Destillat wird nun mit Essigsäure pH 6—6,8 eingestellt und dann die Blausäure bestimmt. Bei Gegenwart von Co oder Cu muß ein großer Überschuß von Versene verwendet werden. Die Metalle Tl, Hg und Ag stören zwar auch, kommen aber in industriellen Abwässern kaum vor. — 3. *Bestimmung von Cyanid-Ion bei Gegenwart von Rhodanid.* Nach Ansäuern mit 2—3 ml Eisessig kann das Cyanid durch viermaliges Ausschütteln mit 40 ml Isopropyläther abgetrennt werden. Der ätherische Auszug wird dann zweimal mit 8 ml 5%iger Essigsäure ausgeschüttelt und anschließend wird durch dreimaliges Extrahieren mit je 32 ml 3%iger Natronlauge die Blausäure wieder aus dem organischen Lösungsmittel herausgeholt. Die vereinigten Auszüge werden auf 160 ml aufgefüllt, ein aliquoter Teil davon wird mit Essigsäure auf pH — 5,5 gebracht und dann das Cyanid wie oben bestimmt. — *Bestimmung von Rhodanid.* Man stellt den pH -Wert der Lösung mit Schwefelsäure oder Natronlauge auf 2,5—4 ein und gibt 2 ml 10%ige Kupfersulfatlösung und 4 ml Pyridin hinzu. Der Komplex $[\text{Cu Pyr}_2](\text{SCN})_2$, der sich dabei bildet, wird mit 25 ml Chloroform extrahiert. In dieser Lösung wird dann die Lichtabsorption bei 410 $\text{m}\mu$ ermittelt. Störendes Jodid oxydiert man zu freiem Jod, das mit CCl_4 extrahiert wird. Cyanid wird durch Kochen der sauren Lösung entfernt. Störende Kationen (Ni, Hg, Mg) werden am besten durch Kationenaustauscher abgetrennt.

G. DENK.

A. E. TAYLOR und R. T. DILLON¹ bestimmen Mikrogramm-Mengen von *Thorium in Wasser* auf spektrophotometrischem Wege nach der Methode von P. F. THOMASON, M. A. PERRY und W. M. BYERLY². Das Thorium wird als Oxalat mit Calcium als Sammler angereichert. 10^{-9} g Th in 1 ml Wasser können so auf etwa 10% genau bestimmt werden. *Ausführung.* Man erhitzt vier 1,5 l Wasserproben bis zum Sieden und fügt zu jeder Probe 1 ml 37%ige Salzsäure und zu zwei Proben 10 μg Thorium zu. Man fällt nun Calcium und Thorium mit Oxalat in der üblichen Weise aus, filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, glüht in einer elektrischen Muffel und wägt die Tiegel nach dem Erkalten mit Inhalt aus. Die Tiegel werden auf Filtrierstutzen gesetzt, deren Auslauf in Reagensgläser (15 $\times$ 125 mm) münden und die bei 6 und 10 ml eine Marke haben. Man löst die Niederschläge in 1 ml 37%iger Salzsäure und wäscht unter schwachem Saugen mit Wasser nach bis etwa 6 ml Volumen erreicht sind. Nun gibt man in jedes Reagensglas 2 ml 10%ige $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -Lösung (zur Fe^{3+} -Reduktion), kocht etwa 1 min, fügt 5 Tr. 37%ige Salzsäure und 1 ml 0,1%ige

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1624—1625 (1952). State College, Pocatello, Idaho (USA).

² Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949); vgl. diese Z. **132**, 124 (1951).

wäßrige Lösung von *Natrium-1-(o-arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonat* (Herstellung nach S. A. REED, C. N. BYRD und C. V. BANKS¹) zu und füllt auf 10 ml auf. Der p_H -Wert der Meßlösung soll etwas unter 1,0 liegen. Eine Kompensationslösung wird hergestellt, indem man die gleiche Menge Calciumcarbonat (aus der Auswaage der vier Proben zu ermitteln) bis zur Auflösung tropfenweise mit Salzsäure 1:1 versetzt und dann mit den gleichen Reagenzien behandelt wie die obigen Proben. Alle vier Lösungen werden gegen die Kompensationslösung bei 545 $m\mu$ (0,0355 mm Spaltbreite entsprechend 2,0 $m\mu$ Bandbreite) in 10 mm-Küvetten gemessen. Die Eichkurve wird ohne Calciumzusatz unter sonst gleichen Bedingungen aufgestellt. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz ist von 0–20 μg Th 10 ml erfüllt. Durch die gleichzeitigen Messungen der Proben mit bekannten Thoriummengen und konstantem Calciumcarbonatgehalt wird der Einfluß des Calciums auf die Farbbildung ausgeschaltet.

H. POHL.

Die Bestimmung von Sauerstoff im Wasser nach WINKLER hat E. L. HARPER² unter Verkleinerung sämtlicher Gefäße zwecks leichter Transportierbarkeit auf Exkursionen in den Halbmikromaßstab übertragen. Als Probesammler und Reaktionsgefäße dienen Borsilicatglasrohrstücke von $2,5 \times 7,5$ cm mit flachem Boden und knapp 40 ml Fassungsvermögen. Nach dem Füllen unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen verschließt man sie luftfrei durch Gummistopfen, wobei das überschüssige Wasser durch ein kleines, oben ausgeweitetes, durch den Stopfen gehendes Röhrchen entweicht. Aus kleinen Tropffläschchen setzt man auf das erweiterte Röhrchen nacheinander 3 Tropfen (0,1 ml) Mangansulfatlösung und ebensoviel Natronlauge-Kaliumjodidlösung, die wegen ihrer größeren Dichte in das Reaktionsgefäß sinken und wobei ein gleiches Volumen Wasser überläuft. Man verschließt mit einem Finger und durchmischt. Nach Absitzen des Manganoxhydroxyniederschlags (10 min) fügt man 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, durchmischt zur Auflösung des Niederschlags, ersetzt den Stopfen durch einen anderen mit zwei Glasröhrchen, von denen eines auf dem Gefäßboden, das andere 1 cm darüber endet, und läßt durch Umdrehen aus dem kürzeren Röhrchen das der Höhendifferenz der Röhrchen entsprechende Flüssigkeitsvolumen auslaufen. (Das noch im Gefäß verbleibende größere Volumen hat man vorher bestimmt.) Aus einer kurzen Mikroburette titriert man zuletzt mit Thiosulfatlösung. Bei dem geringen Volumen der Wasserprobe muß man den Volumenanteil der Reagenzien vom schließlich titrierten Volumen abziehen. Die mit der Halbmikromethode erhaltenen Ergebnisse weichen um weniger als 1% von denen der Makromethode ab.

F. NEUMANN.

R. FREIER³ bestimmt *Sauerstoff in wäßrigen Lösungen* colorimetrisch mit o-Tolidin. Die Eichung des verwendeten LANGE-Colorimeters erfolgt über eine Sauerstofftestlösung bzw. über einen Farbstandard. Die Grundlage des Verfahrens beruht auf Modifikationen der WINKLER-Methode, bei welchen nach dem Ansäuern aus dem Mangano-Manganitniederschlag mit konz. Phosphorsäure ein Mn^{III} -Komplex entsteht. Man stellt zunächst eine 0,1 n $KMnO_4$ -Lösung her, die 1,5 ml konz. 85% ige Phosphorsäure im Liter enthält. Diese stellt man gegen 0,1 n Oxalsäure ein. Man gibt in einen 1 Liter-Meßkolben 1,00 ml dieser eingestellten Permanganatlösung, etwas doppelt dest. Wasser, 20 ml Phosphorsäure (1,70) und 2 ml gesättigte Mn^{II} -Salzlösung. Nach kräftigem Schütteln (Farbumschlag) füllt man mit bidest.

¹ US. Atomic Energy Commission AECD-2565 (April 18, 1949).

² Analyt. Chemistry **25**, 187–188 (1953). Pacific Biol. Stat., Fish. Res. Board. Nanaimo, B.C. (Canada).

³ Chemiker Ztg. **76**, 340, 844 (1952). Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochem. Berlin-Dahlem.

Wasser auf. 1 ml dieser Lösung, auf 100 ml verdünnt, entspricht einem Gehalt von $8 \mu\text{g O}_2/\text{Liter}$. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen der Sauerstofftestlösung unter Zusatz von 1 ml 0,2% iger o-Tolidinlösung auf 100 ml Meßvolumen gegen einen Blindansatz (1 ml konz. Phosphorsäure + 1 ml Reagenslösung auf 100 ml bidest. Wasser) bei Blaufilter (BG7) in etwa 35 mm Schichtdicke aufgestellt. Für eine vereinfachte Eichung benutzt der Verf. eine Lösung von 200 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 20 ml H_2SO_4 (1:4) auf 1 Liter H_2O . Die Beziehungen dieser Lösung zum O_2 -Gehalt können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

ml Farbstandard/dl	6,2	12,7	18,4	23,8	29,1	34,4	39,3	42,9
$\mu\text{g O}_2/\text{Liter}$	10	20	30	40	50	60	70	80

Diese Standardlösung ist für den visuellen Vergleich ungeeignet! Die Probenahme und Reaktionsausführung nach WINKLER erfolgt in bekannter Weise in 200–250 ml-Schliffstopfenflaschen. Nach Auflösen des Mangano-Manganitniederschlags mit 5 ml konz. Phosphorsäure tritt nach Zusatz von 2–3 ml o-Tolidinlösung eine Gelbfärbung ein, falls das zu untersuchende Wasser gelösten Sauerstoff und reduzierende Stoffe nicht im Überschuß enthält. Die Lösung wird gegen einen Blindansatz gemessen und der O_2 -Gehalt der Eichkurve entnommen. Zur Prüfung auf reduzierende Substanzen nimmt man 1 ml konz. H_3PO_4 und 1,25 ml (= $10 \mu\text{g O}_2/\text{Liter}$) Sauerstofftestlösung, füllt mit einer parallel zur Analyse entnommenen Wasserprobe auf 100 ml auf, mischt durch und ermittelt die Ablesung auf der Eichkurve. Liegt der Wert auf dem Eichpunkt $10 \mu\text{g O}_2/\text{Liter}$, so sind keine reduzierenden Stoffe vorhanden, liegt er darunter, so ist die Differenz gleich der Menge der reduzierenden Substanz. Sollte keine Ablesung erzielt werden, so wiederhole man den Versuch durch größere Zugaben von Sauerstofftestlösung, bis eine Ablesung erzielt wird. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen entspricht dann dem O_2 -Gehalt der Wasserprobe. Nach dieser Methode lassen sich nicht die gesamten reduzierenden Stoffe bestimmen, es wird nur der hier interessierende Teil erfaßt. Die Färbung ist für etwa 15 min konstant. Die Reagenslösung soll möglichst farblos und am besten täglich frisch bereitet sein. Der Analysen- einschließlich Probenahmefehler wird mit etwa $\pm 3 \mu\text{g O}_2/\text{Liter}$ angegeben.

H. POHL.

F. ZEHENDER¹ stellte ausführliche Untersuchungen über die *Ozonbestimmung in Trinkwasser* an, das nach dem Ozonisierungsverfahren entkeimt wurde. Da der Ozongehalt des Wassers sehr rasch abnimmt, sind die Bestimmungen unmittelbar nach der Probenahme an Ort und Stelle durchzuführen. Die übliche jodometrische Bestimmung (Titration des aus Kaliumjodid freigesetzten Jods mit Thiosulfat) gibt in den in Betracht kommenden sehr verdünnten Lösungen mit Stärke als Indicator unsichere und zu niedrige Resultate. Sie werden bedeutend besser bei Anwendung von *Chloroform als Indicator*. Es können auf diese Art Jodkonzentrationen bis hinunter zu etwa 10^{-5} Äquiv. J/l (entsprechend 0,24 mg O_3 l) mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden. Für Serienuntersuchungen eignet sich das Verfahren jedoch nicht, da nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit 2 min kräftig geschüttelt werden muß, wodurch das Verfahren zeitraubend wird. — Die *potentiometrische Titration*² gibt sehr genaue Resultate bis hinunter zu 10^{-6} n Jodlösungen (entsprechend 0,024 mg O_3/l). Die Titration ist bei pH 6,8–7,0 auszuführen (Zusatz von 15–20 g

¹ ZEHENDER, F.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters., Hyg. (Bern) **43**, 144–151 (1952). — ZEHENDER, F., u. W. STUMM: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters., Hyg. (Bern) **44**, 206–213 (1953).

² Vgl. DORTA-SCHAEPI, Y., u. W. D. TREADWELL: Helv. chim. Acta **32**, 356 (1949).

Natriumacetat je Liter Wasser); die Lösung soll etwa 1%ig an KJ sein. Die blanke Platinelektrode ist vor jeder Titration mit Salpetersäure auszukochen und anschließend zu glühen. Die konstante Potentialeinstellung ist vor jedem neuen Zusatz an Maßflüssigkeit abzuwarten (etwa 1 min). Statt mit Thiosulfatlösung kann in allen Fällen auch mit Arsenitlösung titriert werden. — Serienbestimmungen werden am besten nach dem *colorimetrischen Verfahren* durch Messung der mit o-Tolidin in Gegenwart von Mangan(II)-salz erzeugten gelben Farbe durchgeführt. Das Mangansalz bewirkt, daß die sonst rasch verblassende Farbe etwa 20 min beständig bleibt. *Ausführung.* Zu einem Liter des zu untersuchenden Wassers gibt man unmittelbar nach der Probenahme 100 ml MnSO_4 -Lösung ($5 \text{ g MnSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ ml konz. Schwefelsäure im Liter}$), hierauf 50 ml 0,1%iger o-Tolidinlösung¹ und mißt nach 1 min die Farbintensität bei 440 m μ in einer 20 mm-Küvette. Unter diesen Bedingungen besteht zwischen Extinktion und Ozongehalt eine genau lineare Beziehung. Man findet den Ozongehalt in mg $\text{O}_3/\text{l} = 0,585 \cdot \text{Extinktion}$. Ozongehalte von 0,01 bis 1 mg O_3/l können bis auf 2 Stellen nach dem Komma, also sehr gut reproduzierbar erfaßt werden. Mit 15 cm-Küvetten sind noch Ozonkonzentrationen bis hinunter zu 4 $\mu\text{g/l}$ auf 1 μg genau zu bestimmen. Die Bestimmungen können auch ohne Photometer durch Vergleich mit gefärbten Lösungen durchgeführt werden: 0,166 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0,499 \text{ g K}_2\text{CrO}_4$ werden mit einem 0,1 m Phosphatpuffer von pH 6,45 auf 1 l aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung mit Phosphatpuffer auf 100 ml aufgefüllt entspricht 0,01 mg O_3/l .

DORIS HEILIGMANN.

Die Methoden für die Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs von Abwässern, die mit organischen Substanzen verunreinigt sind, bewerten W. A. MOORE, F. J. LUDZACK und C. C. RUCHHOFF² mit Hilfe von statistischen Rechenmethoden. Für ihre Untersuchungen benutzen sie vier verschiedene Abwässer und vier organische Substanzen, deren Auftreten in Abwässern typisch ist: o-Kresol, Glykokoll, 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure und Natriumlaurylsulfat. Folgende Methoden dienen zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs: die Standard(Permanganat)-Methode der American Public Health Association³, die Dichromatmethode von R. S. INGOLS und P. E. MURRAY⁴, die Dichromatmethode von K. M. MADISON⁵, die Jodsäuremethode von A. M. DZYADZIO mit der Modifikation nach P. W. JOHNSON, H. D. HALVORSON und H. M. TSUCHIYA⁶ und die Dichromatmethode von W. A. MOORE, R. C. KRONER und C. C. RUCHHOFF⁷, ferner wurde im Verlauf der Untersuchung Ag_2SO_4 als Katalysator, wie von M. M. MUERS⁸ vorgeschlagen, eingeführt. Die statistisch ausgewerteten Ergebnisse zeigen, daß die Permanganat- und MADISON-Methoden die am wenigsten brauchbaren Werte gaben. Die Experimente wurden durch die verschiedensten Einflüsse gestört, die Zahl der notwendigen Parallelbestimmungen ist hoch, um genügend auswertbares Material zu erhalten. Die Jodatmethode erfordert von allen Verfahren am meisten Zeit und Ausrüstung, sie ist nicht so allgemein

¹ Herstellung nach der Vorschrift der Amer. Public Health Assoc.: Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 9th Edit., New York 1946.

² Analyt. Chemistry **23**, 1297—1300 (1951). Public Health Service, Cincinnati, Ohio (USA).

³ Amer. Public Health Assoc. New York, Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 9. Aufl. S. 122 (1946).

⁴ Water Sewage Works **95**, 113 (1948).

⁵ Division of Water, Sewage, and Sanitation Chemistry, S. 113. Meeting Amer. Chem. Soc., Chicago 1948.

⁶ Abstracts of 109th Meeting, Amer. Chem. Soc., S. 25, Atlantic City, 1946.

⁷ Analyt. Chemistry **21**, 953 (1949); vgl. diese Z. **131**, 70 (1950).

⁸ J. Soc. chem. Ind. **55**, 71 T (1936).

anwendbar wie die Chromatmethode, ergibt jedoch gute Werte. Das Verfahren von INGOLS gibt befriedigende Werte mit sehr verschiedenen Proben, es geht rasch, die Reproduzierbarkeit ist jedoch gering, vor allem in stark verunreinigten Wässern, außerdem ist der Titrationsendpunkt schlecht erkennbar. Von allen vorgeschlagenen Methoden geht das Verfahren nach MOORE u. Mitarb. am besten, es benötigt einen mittleren apparativen und Zeitaufwand, der Titrationsendpunkt ist gut erkennbar, die Reproduzierbarkeit gut. Versuche an 17 organischen Substanzen mit der MOORE-Methode in Verbindung mit Ag_2SO_4 als Katalysator zeigen, daß in 14 von 17 Fällen eine Verbesserung der Werte eintritt, dies ist besonders bei den kurzkettigen Carbonsäuren sichtbar. Einige Substanzen fällen das Silber aus, dadurch wird die Wirkung des Katalysators aufgehoben. Hohe Chloridkonzentrationen dürfen deshalb nicht zugegen sein. Die Anwendung von Ag_2SO_4 als Katalysator wird in Abwesenheit der Störstoffe als ergänzende Methode zur ursprünglichen MOORE-Methode vorgeschlagen.

BARBARA GRÜTTNER.

Zur Bestimmung von Sulfit im Kesselwasser mit einfachen Mitteln während des Betriebes benutzen S. SUSSMAN und I. L. PORTNOY¹ die Oxydation von Sulfit mit überschüssigem Dichromat zu Dithionat nach der Gleichung $6 \text{SO}_3^{--} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14 \text{H}^+ = 3 \text{S}_2\text{O}_6^{--} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Daneben wird ein geringer, bei höherem Sulfitgehalt aber zunehmender Anteil des Sulfits zu Sulfat oxydiert. Den Dichromatüberschuß schätzt man im Betrieb mit Farbstandards und bestimmt ihn später im Laboratorium genauer photoelektrisch. Da Dithionat- und Sulfatbildung nebenherlaufen, kann man den Sulfitgehalt nicht aus dem Dichromatüberschuß berechnen, sondern muß die Methode mit bekannten Sulfitmengen eichen. Das Reagens enthält im Liter 0,246 g Kaliumdichromat und 40 ml konzentrierte Salzsäure. Heißes Wasser muß man schnell mit dem Reagens vermischen, um die Oxydation von Sulfit durch Luftsauerstoff möglichst einzuschränken. Als Reaktionsgefäße benutzt man am besten viereckige Flaschen mit einer Markierung bei 25 ml. Man füllt zuerst Reagens bis zur Marke ein und gibt aus einer anderen Flasche das zu untersuchende Wasser (40 ml) hinzu. In der starken Verdünnung sind die entstehenden Cr^{3+} -Ionen farblos. Trübungsstoffe müssen nach dem Vermischen von Reagens und Wasser abfiltriert werden. Tannin entfernt man vorher durch Schütteln mit Aktivkohle.

F. NEUMANN.

Die direkte titrimetrische Fluoridbestimmung in Wässern mit Thoriumnitrat haben A. M. BOND und MARGARET M. MURRAY² durch Zugabe von BaCl_2 vor der Titration von den Störungen durch SO_4^{--} , PO_4^{3-} , CO_3^{--} und HCO_3^- befreit. Sie verwenden 0,0004 m Thoriumnitratlösung und *Natrium-Alizarinsulfonat als Indicator*³, und führen die Titration in essigsaurer Lösung bei $\text{pH} = 3,3$ aus⁴. Calcium und Magnesium in den in Wässern vorkommenden Konzentrationen stören die Bestimmung nicht. In Wässern, die 1 mg F^- im Liter enthalten, läßt sich dieses auf $\pm 0,04$ mg/l genau bestimmen. — *Ausführung.* Zu 100 ml des zu untersuchenden Wassers gibt man 10 ml 5%ige Bariumchloridlösung, kocht in bedecktem Gefäß kurz auf und filtriert. 20 ml des Filtrates werden mit 1 ml filtrierter 0,03% iger Natrium-Alizarinsulfonatlösung versetzt, worauf man den pH -Wert auf 3,3 bringt, indem man zunächst mit Salzsäure auf orangegelbe, dann mit 0,4 n Essigsäure auf citronengelbe Indicatorfarbe einstellt und noch 1 ml 0,4 n Essigsäure im Überschuß zufügt. Zur Entfernung von etwa vorhandenem freiem Chlor gibt man 1 Tropfen 0,1 n Natrium-

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1652—1654 (1952). Water Service Lab., Inc., New York.

² Biochemic. J. **53**, 642—645 (1953). Bedford Coll., Univ., London N. W. 1.

³ TALVITIE, N. A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 620 (1943); STEVENS, J. A.: J. South African chem. Inst. **1**, 1 (1948).

⁴ MATUSZACK, M. P., u. D. R. BROWN: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 100 (1945).

thiosulfatlösung zu, läßt einige Minuten stehen und füllt mit destilliertem Wasser auf 50 ml auf. Jetzt titriert man mit 0,0004 m frisch bereiteter Thoriumnitratlösung aus einer 1 ml-Bürette, bis die Farbe des Indicators der der folgenden Vergleichslösung entspricht: Zu 47,5 ml destilliertem Wasser gibt man 1 ml Alizarinlösung, 1 ml 0,4 n Essigsäure, 1 Tropfen Natriumthiosulfatlösung und ein genau abgemessenes Volumen, z. B. 0,3 ml der Thoriumnitratlösung.

R. POHLUDEK-FABINI, R. ENGST und J. MÖRTZSCHKY¹ schlagen ein *colorimetrisches Verfahren der Fluoridbestimmung* in Wässern vor, das auf der Farbänderung von Blaurot nach Gelb beruht, die ein Zirkonoxychlorid-Purpurin-(1,2,4-Trioxyanthracchinon)-Farblack beim Behandeln mit F⁻ erleidet. Purpurin war vor längerer Zeit von I. M. KOLTHOFF und M. E. STANSBY² als Indicator bei titrimetrischen Methoden verwendet worden. Ebenso wie bei der Zirkon-Alizarinmethode stören SO₄²⁻, PO₄³⁻ und vermutlich auch Eisen und Aluminium. Zur Entfernung der störenden Stoffe wird die Destillationsmethode nach H. H. WILLARD und O. B. WINTER³ angewandt. Die Methode gestattet, Fluoridmengen bis herab zu 0,05 mg/l colorimetrisch zu bestimmen. Man vergleicht mit der Färbung, die durch eine Standardfluoridlösung hervorgerufen wird. Im Original ist eine größere Anzahl Literaturangaben zu finden, die die Analytik des Fluors betreffen.

J. L. LAMBERT⁴ verwendet zur *Fluoridbestimmung in Trinkwasser* im Konzentrationsbereich von 0,3–0,9 mg/l die *Zeitmessung der durch Fluor-Ionen induzierten Reaktion zwischen J⁻ und den Hydrolyseprodukten des Cer(IV)-sulfats*. Es wird mit Starke das Auftreten der blauen Farbe des Stärke-J₃⁻-Ionenkomplexes erkannt und die Zeit bis zur Farbgleichheit mit einer 0,1 m Na₂HPO₄-Lösung, die mit Bromthymolblau versetzt wurde, mit einer Stoppuhr gemessen. Auf gute Temperaturkonstanz muß geachtet werden, da die Induktionszeit stark von der Temperatur abhängt. Chlor und andere Jodid zu Jod oxydierende Stoffe stören und müssen vor der F⁻-Bestimmung mit einem JONES-Reduktor (Zink) reduziert werden, wodurch die Genauigkeit der F⁻-Bestimmung nicht geändert wird. Einwertige Kationen stören nicht, während zweiwertige Kationen geringen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung haben. Ist das störende Ion allerdings in Konzentrationen vorhanden, die um Größennordnungen höher liegen als das zu bestimmende F⁻, dann treten erhebliche Beeinträchtigungen auf. Die Genauigkeit bei Abwesenheit aller störenden Einflüsse wird mit $\pm 1\%$ angegeben. *Ausführung.* In einem 250 ml-Meßkolben werden 250 ml des zu untersuchenden Wassers mit 1,0 ml des Cer(IV)-reagenses vermischt das 10 ml gesättigte Lösung von Ce(HSO₄)₄ [2,64 g Ce(SO₄)₂ und 7,0 ml konz. H₂SO₄] in 500 ml Lösung enthält. 20 ml der mit Cer(IV)-reagens vermischten Untersuchungslösung werden in ein Colorimetrierrohr (20 × 200 mm) gebracht und in einem Thermostaten auf genau 25° ± 0,1° C gehalten. 10 min nach Erreichen der Temperaturkonstanz gibt man 1,0 ml des „Linear-Stärkereagenses“⁵ dazu, mischt gut und stoppt die Zeit vom Augenblick der Zugabe des CdJ₂-Stärkereagenses bis zum Auftreten der mit einer Standard-Blaulösung (0,1 m Na₂HPO₄-Lösung und Bromthymolblau) gleichen Blaufärbung im Beobachtungsgefäß. Man muß sich eine Eichkurve (% F⁻/Zeit) herstellen.

K. BRODERSEN.

Bei der *Bestimmung von freiem Chlor in Wasser mit o-Tolidin* haben J.-E. GÖRIS und J.-L. DE HAUS⁶ die Farbintensität in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und

¹ Pharmazie 8, 707–717 (1953). Potsdam-Rehbrücke, Straße der Freiheit 114/116.

² Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 6, 118 (1934).

³ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 5, 7 (1933).

⁴ Analyt. Chemistry 25, 271–274 (1953). Kansas St. College, Manhattan, K. (USA).

⁵ Vgl. LAMBERT, J. L.: Analyt. Chemistry 23, 1247 (1951); vgl. d. Z. 136, 299 (1952).

⁶ Chim. analytique 35, 41–43 (1953).

Chlorgehalt gemessen. Ein Wasser mit 1 mg Cl/l erreicht bei Zimmertemperatur nach 15 min die größte Farbstärke und behält sie mindestens 1 Std unverändert. Taucht man jedoch den Ansatz (10 ml Wasserprobe + 1 ml 0,1%ige o-Tolidinlösung) in siedendes Wasser und kühlt nach bestimmten Zeiten mit Leitungswasser, so wird dasselbe Farbmaximum wie nach 15 min Raumtemperatur bereits nach 30 sec erreicht; längeres Erhitzen (45–60 sec) bewirkt schon wieder Farbschwächung. Nach dem Abkühlen halten sich die erhitzten Proben ebenso lange wie die nicht erhitzten. Läßt man die Ansätze sehr lange (8–48 Std) stehen, so verblasen sie, und zwar verhältnismäßig um so stärker, je weniger Chlor sie enthalten. Mit Violettfilter (420 m μ) erhält man größere Extinktionswerte (größere Empfindlichkeit) als mit Blaufilter (475 m μ). Dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz folgt die Extinktion beim Violettfilter aber nur von 0–0,5 mg Cl/l, während beim Blaufilter dieses Gesetz von 0–1,0 mg Cl/l gültig ist.

Zur Bestimmung des Restchlors im Abwasser von Metallverarbeitungsbetrieben sind die für normales Wasser und Abwasser entwickelten Methoden häufig nicht oder erst nach Abänderung brauchbar. Hierfür teilen H. C. MARKS und N. S. CHAMBERLIN¹ Beispiele mit. Handelt es sich um Abwasser, das zur Oxydation von Cyanid mit überschüssigem Chlor behandelt wurde und das keine Schwermetalle enthält, so kann man zur Bestimmung der Summe von freiem und gebundenem aktivem Cl die bekannten Methoden, z. B. die colorimetrische Methode mit o-Tolidin² oder die amperometrische Titration mit Phenylarsinoxyd³ anwenden. Bei größerem Gehalt an den als Nebenprodukte entstehenden Verbindungen Mono- und Dichloramin kann allerdings die Tolidinmethode schon ungenau werden, besonders bei höherer Temperatur (25° C). Um Passivierung der Elektroden zu vermeiden, verdünnt man zur amperometrischen Titration das Wasser auf einen Gehalt von nicht über 10 μ g Cl. — Eine weitere Erschwerung der Chlorbestimmung wird durch Dichromat im Wasser verursacht. Die Tolidinmethode ist dann unbrauchbar, und die amperometrische Titration gibt nur bei p_H 4 und 7 verlässliche Werte. Bei Anwesenheit von Silber-, Kupfer(I)-cyankomplexen und in höheren Konzentrationen auch von Kupfer(II)-Ionen wird die amperometrische Titration durch Vergiftung der Elektroden gestört.

F. NEUMANN.

Zur Bestimmung kleiner Chloridmengen im Kondenswasser von Dampfkesselempfehl G. B. SMIT⁴ das mercurimetrische Titrationsverfahren in der Arbeitsweise von F. E. CLARKE⁵, die nur insofern etwas abgeändert wird, als an Stelle der 0,025 n Hg(NO₃)₂-Lösung eine 0,01 n Hg(NO₃)₂-Lösung (mit Natronlauge bis zur beginnenden Trübung neutralisiert) verwendet wird, und daß statt 5 Tr. Indicatorlösung 7 Tr. gebraucht werden. Der Verf. zeigt an Hand von theoretischen Überlegungen, die durch Versuche belegt werden, daß das Verfahren durch die Verwendung der verdünnteren Maßflüssigkeit empfindlicher wird. Es lassen sich noch 0,05 mg Cl[–] im Liter zuverlässig bestimmen. Unterhalb etwa 0,6 mg Cl/l besteht allerdings keine lineare Beziehung mehr zwischen Chlorgehalt und der verbrauchten Menge Maßflüssigkeit. In diesem Bereich scheint ein basisches Quecksilberchlorid

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1885–1887 (1952). Wallace & Tiernan Co., Inc., Belleville, N. J. (USA).

² GILCREAS, F. W., u. F. J. HALLINAN: J. Amer. Water Works Assoc. **36**, 1343 (1944).

³ MARKS, H. C., D. B. WILLIAMS u. G. U. GLASGOW: J. Amer. Water Works Assoc. **43**, 201 (1951).

⁴ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 330–337 (1952). N. V. tot Keuring van Elektrotechnische Materialen, Arnhem (Holland).

⁵ Analyt. Chemistry **22**, 553, 1458 (1950); vgl. diese Z. **134**, 60, 393 (1951/52).

($\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$) als Reaktionsprodukt an Stelle von HgCl_2 aufzutreten. Die Auswertung der Titrationsergebnisse erfolgt hier an Hand einer Eichkurve.

W. GOTTWALD.

Eine schnelle und einfache colorimetrische Methode zur Bestimmung geringer Chloridkonzentrationen (optimaler Bereich 0,1—20 mg Cl^- je Liter) in Wasser, Gesteinen usw. wird von I. IWASAKI, S. UTSUMI und T. OZAWA¹ auf die Reaktion mit Quicksilber(II)-thiocyanat gegründet: $\text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 + 2 \text{SCN}^-$. Das gebildete Rhodanid-Ion wird nach Zusatz von Eisen(III)-salz colorimetrisch bestimmt. Die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse stimmen sehr gut mit den vorgegebenen Mengen überein, die unterste Erfassungsgrenze liegt bei 0,05 mg Chlorid je Liter; es stören Bromid, Jodid, Cyanid, Thiosulfat und Nitrit. — *Ausführung.* Eine Reihe von Standard-Kaliumchloridlösungen, enthaltend 0,2—20 Teile je Million Chlor werden vorbereitet. Zum Farbvergleich verwendet man zwei gleiche Proberöhrchen mit Stopfen, das eine enthält 10 ml der zu untersuchenden Lösung, das andere 10 ml der Standardchloridlösung. Man setzt 1,0 ml $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Lösung [0,3 g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ gelöst in 100 ml 95%igem Äthylalkohol] und 2,0 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (6 g gelöst in 100 ml 6 n Salpetersäure) zu und vergleicht die erzielten Färbungen nach 10 min (Betrachtung von oben gegen einen weißen Untergrund).

H. SCHMIDT.

Für die Bestimmung kleiner Jodmengen in Wasser und Solen empfiehlt P. HÖFER² das jodometrische Titrationsverfahren nach Oxydation mit Brom zu Jodat. Die Oxydation wird zweckmäßig in NaHCO_3 -Lösung vorgenommen, da in stärker alkalischer Lösung störend wirkendes Bromat entstehen kann. In Gegenwart größerer Mengen Eisen, die aber in Wässern selten vorkommen, oxydiert man in Phosphat-Pyrophosphatlösung³ von etwa pH 6,6. Mengen über 0,06 mg Jod lassen sich auf etwa 1%, genau bestimmen, bei kleineren Gehalten steigen die Fehler rasch an. — *Ausführung.* Man versetzt 30 ml der neutralen oder neutralisierten Lösung mit 1 ml m NaHCO_3 -Lösung bzw. 1 ml Phosphatpuffer³ und 5 ml 0,1 n Bromwasser, schüttelt um, gibt sofort 2 ml 2 n Ameisensäure zu, schüttelt 2 min, versetzt mit 1 ml n KJ-Lösung und titriert nach 1 min mit 0,005 n Thiosulfatlösung.

Ein einfaches Verfahren zur Manganbestimmung in natürlichen Wässern gründen E. HLUCHÁŠ und J. MAYER¹ darauf, daß Mangan durch das mit Alkalilauge fallende Magnesiumhydroxyd bei $\text{pH} \geq 12$ quantitativ als $\text{MnO}(\text{OH})_2$ mit niedrigeren Stufe. Enthält das Wasser zu wenig Magnesium, so setzt man Magnesiumsalz zu. Die Endbestimmung des Mangans im Niederschlag erfolgt colorimetrisch nach Überführen in Permanganat. Man kann bis zu 10 l Wasser für die Untersuchung verwenden und darin ohne einzudampfen 50 µg Mn genau erfassen. Metalle und Anionen stören im allgemeinen nicht, die störende Wirkung von Chlor-Ionen wird durch Zusatz von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ beseitigt⁵. — *Ausführung.* Man versetzt das zu untersuchende Wasser (bis zu 10 l), wenn nötig, mit bis zu 0,5 ml 30%iger MgSO_4 -Lösung je Liter Wasser und bringt mit 8%iger Natronlauge auf wenigstens pH 12 (zuge-setztes Malachitgrün wird bei pH 11,5 blaugrün, bei pH 13,2 farblos). Nach dem

¹ Bull. chem. Soc. Japan **25**, 226 (1952). Tokyo Inst. of Technol., Tokyo.

² Gesundheits-Ing. **72**, 277—279 (1951). Robert-Koch-Inst. f. Hyg. u. Infektionskrankh., Berlin-Dahlem.

³ Man löst ein Gemisch von je 20 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 250 ml.

⁴ Chem. Listy **47**, 846—849 (1953) [Slowakisch]. Hygiene-Inst., Bratislava.

⁵ Vgl. P. POVONDRA u. Z. ŠULCEK: Chem. Listy **45**, 500 (1951).

Absitzen des Niederschlages zieht man die überstehende Lösung ab, filtriert den Rest durch den Jenaer Tiegel 11 G 4 und wäscht mit 4% iger Natronlauge nach. Dann löst man den Niederschlag mit 10 ml 20% iger Phosphorsäure vom Filter, wäscht mit Wasser zu einem Volumen von 30 ml, gibt zu der Lösung 1 ml 0,5% iger Az_2SO_4 -Lösung, einige Tropfen 10% iger $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 0,1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, erwärmt $\frac{1}{2}$ Std im siedenden Wasserbad, läßt abkühlen, fügt zur Stabilisierung noch eine Messerspitze $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu, verdünnt auf 50,00 ml und photometriert mit Grünfilter.

A. KURTENACKER.

Die *colorimetrische Eisenbestimmung mit 2,2',2''-Tripyridyl*¹ hat R. L. MORRIS² durch Zugabe von Äthylendiamin von den Störungen durch Schwermetalle, wie Cu, Co, Ni und Zn befreit und so für die *direkte Eisenbestimmung in Wässern* anwendbar gemacht. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,4\%$. Man verdünnt die Wasserprobe, die 0,035—0,2 mg Fe enthalten soll, auf 80 ml, versetzt mit 2 ml konz. Salzsäure, 1 ml Hydroxylaminchlorhydratlösung (10 g in 90 ml Wasser), 5 ml 60% igem Äthylendiamin und 5 ml Tripyridyllösung (0,1 g 2,2',2''-Tripyridyl in 100 ml 0,1 n Salzsäure), bestimmt bei 555 m μ die Absorption und vergleicht gegen eine Standardlösung, die in 1 ml 0,01 mg Fe enthält. — Störungen ergeben sich nicht, wenn das Wasser je Liter enthält: 0—500 mg Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , Al^{3+} , Ni^{++} , Zn^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{--} , PO_4^{--} ; 0—200 mg Cu^{++} ; 0—100 mg Co^{++} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. — CN^- wird durch Kochen mit 2 ml Salzsäure entfernt. K. BRODERSEN.

H. BRAUS, F. M. MIDDLETON und C. C. RUCHHOFF³ beschreiben ein *Verfahren zur Untersuchung von organischen Industrieabwässern* und erläutern seine Anwendung an fünf technischen Abwässern. Sie befolgen grundsätzlich folgenden Arbeitsgang: 25—1000 ml des Abwassers werden mit NaCl gesättigt und mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung etwa 5% HCl enthält. Hierauf trennt man durch wiederholtes Ausäthern die neutralen, phenolischen und sauren sowie verschiedene amphotere Verunreinigungen ab. Der Ätherauszug wird — nötigenfalls nach Einengen auf 20—50 ml — in drei Portionen mit 90 ml 5% iger Natronlauge versetzt und durchgeschüttelt. Der Ätherextrakt enthält nach dieser Behandlung nur noch die neutralen Bestandteile, die nach Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat durch Eindampfen isoliert werden (G_1). Aus dem gekühlten alkalischen Auszug werden durch Carbonisieren die Phenole in Freiheit gesetzt und durch Ausäthern entfernt; sie hinterbleiben beim Eindampfen dieses Ätherauszugs (G_2). Die carbonisierte Lauge wird nach Verjagen des Äthers angesäuert und zwecks Isolierung der organischen Säuren (G_3) erneut ausgeäthert.

Die beim Ausäthern des Abwassers hinterbliebene angesäuerte, wäßrige Lösung wird alkalisch gemacht und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Dieser Ätherextrakt enthält die basischen Bestandteile des Abwassers (G_4), wohingegen in der wäßrigen Lösung neben gewissen amphoteren Stoffen nichtflüchtige wasserlösliche Verbindungen wie mehrbasische Säuren, Polyhydroxyverbindungen und Sulfonsäuren vorhanden sein können. Die amphoteren Stoffe lassen sich nach Neutralisation mit Essigsäure ausäthern (G_5), die sonstigen Bestandteile sind jedoch nur durch Eindampfen im Gemisch mit anorganischen Salzen erfassbar (G_6).

Zur weiteren Untersuchung der isolierten Stoffgruppen (G_1 — G_6) dient neben bekannten chemischen Reaktionen vor allem die *Infrarotspektrometrie*. Die Verfasser

¹ MOSS, M. L., and M. G. MELLON: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 862 (1942); vgl. diese Z. **129**, 178 (1949).

² Analyt. Chemistry **24**, 1376—1378 (1952). State Hyg. Lab., Univ. Iowa, Iowa (USA).

³ Analyt. Chemistry **24**, 1872—1876 (1952). Public Health Service, Cincinnati, Ohio (USA).

haben die Brauchbarkeit des von ihnen empfohlenen Trennungsgangs durch Untersuchung von *Abwässern aus Petroleumraffinerie, Butadienfabrikation, Hydrieranlage, Kokerei und organischer Synthese* überzeugend belegt; sie betonen die Bedeutung einer eingehenden Analyse von Abwässern für die Planung von Abwasserreinigung und Abwasserverwertung.

W. SCHÜHKNECHT.

Mehrkernige Kohlenwasserstoffe in Industrieabwasser, z. B. von Kokereien, kann man nach PH. WEDGWOOD und R. L. COOPER¹ chromatographisch voneinander trennen und danach spektrophotometrisch nachweisen und bestimmen. Man füllt ein Glasrohr (1 · 25 cm) mit *Aluminiumoxyd* (aufgeschlämmt in Cyclohexan), läßt die Kohlenwasserstofflösung in Cyclohexan hindurchfließen und eluiert wieder mit Cyclohexan, wobei man bis zu 100 Fraktionen von je etwa 3 ml auffängt und spektrophotometriert. Die Cyclohexanlösung des Kohlenwasserstoffgemisches gewinnt man, indem man das zu untersuchende Abwasser mit Chloroform ausschüttelt, das Chloroform vorsichtig abdampft und den Rückstand in Cyclohexan aufnimmt. Säuren, Basen, Phenole und andere Sauerstoffderivate der Kohlenwasserstoffe braucht man nicht vorher zu entfernen, weil sie schon im oberen Teil der Aluminiumoxydsäule ziemlich fest haften bleiben. Dagegen werden die Kohlenwasserstoffe weniger fest gebunden und leichter wieder abgelöst, wobei die Verf. folgende Reihe fanden: Naphthalin, Acenaphthen, 9,10-Dihydroanthracen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren, Fluoranthren, 1,2-Benzanthracen, Chrysen, Naphthacen — Perylen, 3,4-Benzpyren + 1,12-Benzperylen, Anthanthren, Coronen. Alkyl- und Arylderivate folgen den zugehörigen Grundkohlenwasserstoffen nach. Naphthacen und die Verbindungen mit 5 und 6 Ringen erfordern zur Elution einen Zusatz von Benzol zum Cyclohexan. Eine bessere Aufteilung schwieriger trennbarer Kohlenwasserstoffe erreicht man, wenn man die betreffenden Fraktionen ein zweites Mal chromatographiert. Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung benutzt man die Absorptionsspektren zwischen 250 und 400 m μ und vergleicht sie mit denen der einzelnen reinen Substanzen. Für Wellenlängen unter 280 m μ braucht man spektroskopisch reines Cyclohexan, während sich oberhalb 310 m μ reines Benzol eignet. Der Vorteil der kombinierten Methode liegt hauptsächlich darin, daß man mit ihr noch Spuren (0,001—0,1 mg) verschiedener Kohlenwasserstoffe erkennen kann.

Pyridin und Pyridinbasen enthaltende Verbindungen im Abwasser von Kokereien und Erdölraffinerien bestimmen R. C. KRONER, M. B. ETTINGER und W. A. MOORE² mit der Reaktion von W. KOENIG³, die auf der Umsetzung von Pyridin mit Bromcyan und einem Amin unter Bildung einer intensiv roten Verbindung beruht. Da die Literatur über die KOENIGsche Reaktion zum Teil sich widersprechende Angaben über den Einfluß verschiedener Bedingungen enthält, haben die Verfasser eine Reihe von Faktoren eingehend untersucht. Zunächst wurde festgestellt, daß die Färbung schwankend ausfällt und sehr unbeständig ist, wenn man nur in wäßriger Lösung arbeitet. Es ist daher notwendig, nach R. I. ALEKSEEV⁴ die Reaktion in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels vorzunehmen, das die Umsetzungen (vermutlich infolge Extraktion von Zwischenprodukten) begünstigt und den fertigen Farbstoff löst und stabilisiert. An Stelle des von ALEKSEEV vorgeschlagenen, aber wegen schwierig entfernbaren Verunreinigungen zu hohe Blind-

¹ Analyst (London) **78**, 170—173 (1953). St. Albans Lab. und Sir John Cass Coll., London.

² Analyt. Chemistry **24**, 1877—1881 (1952). Public Health Service, Cincinnati, Ohio (USA.).

³ J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904).

⁴ Zavodskaya Laborat. (Betriebslab.) **8**, 807 (1939).

werte ergebenden Amylalkohols erwies sich n-Butylalkohol als gut geeignet. — Der brauchbare pH-Bereich zur Erzielung höchster Farbstärke liegt zwischen 6 und 11, das Optimum zwischen pH 6,8 und 8,0. — Acetat-Ionen tragen erheblich zur Verstärkung der Farbe bei; die Wirkung ist am größten bei Zusätzen von 0,2–0,8 g Natriumacetat in 100 ml Wasserprobe. Die Mengen der Reagenzien Bromcyan und des als Amin gewählten Benzidins beeinflussen ebenfalls das Ergebnis; die optimalen Zusätze wurden ermittelt. Die Farbe entwickelt sich langsam; das Maximum ist bei 20° C nach 10 Std, bei 25° C nach 6–8 Std und bei 37° C nach 4 Std erreicht und hält sich mehrere Stunden, bis die Farbe allmählich wieder verblaßt. Wenn man Pyridinstandards mitansetzt, kann man aber schon vor Erreichen des Maximums messen. — Grelles Sonnenlicht wirkt zerstörend auf den Farbstoff, weshalb man ihn sich im Dunkeln entwickeln läßt. — Dieselbe Reaktion wie Pyridin gehen auch 2- und 3-Picolin, 2,4- und 2,6-Lutidin und Nicotinsäure. In größeren Mengen stören eine Reihe von Phenolen, α -Naphthol, α -Naphthylamin und Furfurol, die man aber von den Pyridinbasen durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln aus dem angesäuerten Wasser, oder von denen man die Pyridinbasen durch Destillation des alkalisch gemachten Wassers abtrennen kann. — *Ausführung der Bestimmung.* 500 ml von dem zu untersuchenden Wasser macht man mit Natronlauge bis über pH 10 alkalisch und destilliert zuerst 450 ml über, verdünnt den Rückstand mit 50 ml destilliertem Wasser und destilliert weitere 50 ml in dieselbe Vorlage. Einen zwischen 0,001 und 0,02 mg Pyridinbasen enthaltenden Teil des Destillates verdünnt man nötigenfalls mit destilliertem Wasser auf 100 ml, fügt 4 ml 15%ige Natriumacetat- und 2 ml 2%ige Benzidindihydrochloridlösung hinzu, stellt auf pH 6,8–8,0 ein, gibt weiter 25 ml n-Butylalkohol und 5 ml Bromcyanlösung dazu und läßt im Dunkeln 3,5–4 Std stehen. (Zur Herstellung der Bromcyanlösung löst man 1 g Kaliumcyanid in 100 ml Wasser, versetzt mit Brom bis zu bleibender rotbrauner Farbe und entfärbt den Bromüberschuß durch Zutropfen von 10%iger Kaliumcyanidlösung. Freies Brom darf nicht mehr vorhanden sein, weil es die Pyridinbestimmung stört.) Zum Schluß mißt man die Absorption der Butylalkoholschicht bei 520 m μ gegen einen Blindansatz.

F. NEUMANN.

Organisch gebundener Phosphor in Meerwasser kann nach dem von A. L. HANSEN und R. J. ROBINSON¹ ausgearbeiteten Verfahren nach Oxydation mit Perchlorsäure bestimmt werden. *Ausführung.* Ammoniummolybdat-Schwefelsäurereagens: Man löst 10 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser und vermischt mit 300 ml 18 n Schwefelsäure. Zinn(II)-chloridlösung: 2,15 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 20 ml 12 n Salzsäure mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Zum Gebrauch verdünnt man mit Wasser auf das 10fache Volumen. Standard-Phosphatlösung (für anorganisches Phosphat): 10 ml einer Lösung von 0,340 g KH_2PO_4 im Liter werden auf 1 Liter mit einer Natriumchloridlösung verdünnt, die den gleichen Chlorgehalt aufweist wie das zu untersuchende Meerwasser. Zur Haltbarmachung fügt man 0,2 ml Chloroform zu (1 ml = 0,0250 μg P). Die Standard-Phosphatlösung für organischen Phosphor wird in gleicher Weise bereitet; da aber keine Korrektur des NaCl-Effektes nötig ist, erfolgt die Verdünnung nur mit dest. Wasser. — *Bestimmung des anorganischen Phosphats.* Man vermischt 0,5 ml Ammoniummolybdatreagens und 0,20 ml Zinn(II)-chloridlösung möglichst sofort nach der Entnahme mit 50 ml der Meerwasserprobe. Nach 7 min Entwicklung der Färbung wird in 5 cm-Zelle bei 625 m μ gemessen. Den Phosphatwert liest man aus der Eichkurve ab. — *Bestimmung des Gesamtphosphors.* 50 ml Meerwasser behandelt man im 125 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 3 ml 60%iger Perchlorsäure, verdampft bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen, und setzt das Erhitzen zum Rauchen noch etwa 5 min fort. Zur Entfernung etwa

¹ J. Marine Res. 12, 31–42 (1953). Univ. of Washington, Seattle, Wash. (USA).

vorhandener Arsensäure versetzt man mit 3 ml 12 n Salzsäure und dampft rasch ab. Dabei verflüchtigt sich nach besonderen Versuchen das gesamte Arsen wahrscheinlich als $AsCl_3$. Man läßt abkühlen, löst die Salze in 30 ml Wasser auf, neutralisiert mit n Natronlauge gegen Phenolphthalein, säuert mit verdünnter Perchlorsäure schwach an, verdünnt auf 50 ml und vermischt mit 0.50 ml Molybdatlösung und 0.30 ml Zinn(II)-chloridlösung. Nach Erreichung der maximalen Färbung colorimetriert man gegen Wasser. Erforderlich sind Blindproben, zu denen statt des Meerwassers Natriumchloridlösungen von gleichem Chloridgehalt benutzt werden. Die Phosphatwerte liest man aus der Eichkurve ab. — Die Gefahr zu heftiger Reaktion der Perchlorsäure mit den organischen Stoffen ist nur bei Plankton- und Schlammproben gegeben. In diesen Fällen empfiehlt es sich, zuerst mit wenig Salpetersäure aufzuschließen und dann mit Perchlorsäure weiter zu behandeln.

H. FREYTAG.

Moderne Methoden der quantitativen Wasserbestimmung, besonders solche, die auf chemischen Reaktionen beruhen, werden von D. KLAMANN¹ kritisch betrachtet und bewertet, um die Auswahl geeigneter Methoden für bestimmte Anwendungsbereiche zu erleichtern. Es wird zunächst kurz über solche Analysenverfahren berichtet, welche die Abtrennung des Wassers durch Erhitzen oder durch azeotrope Destillation bzw. durch Extraktion bewirken oder welche auf der Messung von physikalischen Eigenschaften beruhen. Man kann hierzu die Ermittlung von Gleichgewichtstemperaturen (Gefrierpunktserniedrigung, Kondensationspunktniedrigung binärer Azeotrope, kritische Lösungs- und Entmischungstemperaturen, Taupunkt von Gasen, Wärmetönung bei Zusatz von Substanzen, die sich mit Wasser unter Wärmeabgabe mischen), aber auch optische und elektrische Eigenschaften heranziehen. Bei der Bestimmung durch chemische Reaktion wird über folgende Verfahren berichtet: Bestimmung des Wassers 1. mit Calciumcarbid, 2. mit Aluminiumsulfid, 3. mit Calciumhydrid, 4. mit Alkali- und Erdalkalimetallen, bzw. deren Legierungen, 5. mit Methylmagnesiumjodid, 6. mit Magnesiumnitrid, 7. mit Aluminium- oder Magnesiumalkoholat, 8. mit Naphthylphosphinsäuredichlorid, 9. mit α -Naphthylphosphorigsäuredichlorid, 10. mit Zimtsäurechlorid, 11. mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, 12. mit Acetylchlorid und Pyridin, 13. mit Benzoesäureanhydrid, 14. mit Essigsäureanhydrid (und Anilin), 15. mit Natrium und Äthylacetat, 16. mit Äthylformiat und Natriumäthylat, 17. mit Alkalimetall-Organoverbindungen, 18. mit Bleitetraacetat und 19. jodometrisch nach KARL FISCHER. Für die besprochenen Verfahren werden die Störungen und Begrenzungen der Methoden angegeben. 70 Literaturangaben.

BARBARA GRÜTTNER.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Ölen und Schmiermitteln durch Überdestillieren des Wassers mit Benzol und seine Titration mit dem KARL-FISCHER-Reagens nach F. M. ROBERTS und H. LEVIN² gibt zwar gute Werte, besitzt aber den Nachteil der langen Destillationsdauer von 1—2 Std. R. Y. MEELHEIM und J. N. ROARK³ kürzen durch einige Verbesserungen die gesamte Bestimmungszeit einschließlich Titration auf etwa 30 min ab. Durch Aufsetzen einer Füllkörperkolonne auf den Destillierkolben erreicht man Wasserfreiheit des Lösungsmittels nach Destillation von wesentlich weniger Flüssigkeit als vorher, durch elektrische Beheizung des Dampfüberleitungsrohres von der Kolonne zum absteigenden Kühler verhindert man die Sorption von Wasser im Rohr, durch Stehenlassen des Kühlwassers im Kühler läßt man es allmählich bis zum Siedepunkt heiß werden und

¹ Österr. Chemiker-Ztg **54**, 165—175 (1953). Techn. Hochschule, Wien.

² Analyt. Chemistry **21**, 1553 (1949); vgl. diese Z. **132**, 80 (1951).

³ Analyt. Chemistry **25**, 348—349 (1953). Monsanto Chemical Co., Nitro, W.Va. (USA).

vermeidet dadurch das Festsetzen von Wassertropfen im Kühler und schließlich ersetzt man das Benzol durch Toluol, das mit Wasser ein ebenfalls noch unter 100° C siedendes azeotropisches Gemisch (84° C) bildet, aber selbst durch seinen höheren Siedepunkt von 111° C die Sorption von Wasser an Glas verhindert. Im übrigen wird die Bestimmung nach ROBERTS und LEVIN durchgeführt. F. NEUMANN.

Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Wasserspuren in Öl, z. B. in Transformator- oder Schalteröl, läßt sich nach J. E. C. STRINGER¹ auf der Tatsache gründen, daß trockene Luft beim Stehen über feuchtem Öl soviel Prozent relative Feuchtigkeit aufnimmt, wie das Öl Vol% Wasser enthält. Zur Messung benutzt man ein senkrecht stehendes, etwa 10 cm hohes und 2,5 cm weites Rohr, das oben dicht verschlossen und unterhalb der Mitte durch eine poröse Tonplatte in zwei ungleiche Räume geteilt ist. Beide Räume sind mit einem kleinen Ölmanometer verbunden. Die obere Kammer wird durch Calciumchloridkörner (in eingehängtem Drahtkörbchen) ständig wasserdampffrei gehalten. Die Luft in der unteren Kammer wird durch Untersetzen eines Gefäßes mit Calciumchlorid zuerst ebenfalls getrocknet, nimmt aber nach Austauschen dieses Trocknungsgefäßes gegen ein bis zum Rand mit dem zu untersuchenden Öl gefülltes Schälchen (wobei man während des Wechsels zum Schutz gegen Eindringen feuchter Außenluft eine Glimmerscheibe zwischenschaltet) aus dem Öl Feuchtigkeit unter entsprechender Druckerhöhung p auf, die man am Manometer abliest. Bezeichnet man mit p_{sat} den Sättigungsdruck des Wasserdampfes bei der Meßtemperatur, mit s das spezifische Gewicht des Öls im Manometer und ist 13,6 das spezifische Gewicht des Quecksilbers, dann errechnet sich die relative Feuchtigkeit in der unteren Kammer und damit der Wassergehalt des untersuchten Öls zu $\frac{p^2}{\left(p_{sat} \cdot \frac{13,6}{s}\right)^2} \%$. Bei Anwendung

der Methode auf verschiedene Öle erhielt der Verfasser allerdings 10–20 mal so hohe Feuchtigkeitswerte wie nach der bekannten Carbidmethode. Er empfiehlt daher, seine Methode vorläufig nur für Öl-Wasser-Emulsionen zu benutzen, wo p^2 proportional dem Wassergehalt ist und wo man den „Humidiskop“ genannten Apparat mit Emulsionen bekannten Wassergehaltes eichen kann. F. NEUMANN.

Die Bestimmung von Wasser in Nylon durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim längeren Erhitzen der Probe auf höhere Temperatur ist nicht als einwandfrei erwiesen, weil sich außer Wasser auch organische Zersetzungsprodukte verflüchtigen können. J. HASLAM und M. CLASPER² titrieren deshalb das ausgetriebene Wasser nach KARL FISCHER. — *Ausführung.* Man erhitzt ein Glasrohr mit 20 g Fasermaterial im Vakuum von 4 mm während 30 min in einem Aluminiumblock elektrisch auf 220–260° C und fängt das entweichende Wasser in einer U-Rohrfalle auf, die durch eine Kältemischung von Methanol und Kohlensäureschnee auf –80° C gekühlt wird. Das Kondensat spült man mit absol. Alkohol in den Titrierkolben einer gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Apparatur zur Wasserbestimmung nach KARL FISCHER, z. B. der von T. G. BONNER³, über, fügt im Überschuß KARL-FISCHER-Reagens mit einem Wirkungswert von etwa 3,5–4,0 mg H₂O/ml hinzu und titriert den Überschuß mit Alkohol von bekanntem Wassergehalt (ebenfalls etwa 3,5 bis 4,0 mg H₂O/ml) elektrometrisch unter Benutzung eines „magischen Auges“ als

¹ Nature (London) **169**, 412, 1109 (1952). Vickers-Armstrongs, Ltd., Newcastle upon Tyne (England).

² Analyst (London) **77**, 413–415 (1952). Imp. Chem. Ind. Ltd., Welwyn Garden City, Herts. (England).

³ Analyst (London) **71**, 483 (1946).

Indicator zurück. Das Ergebnis eines unter denselben Bedingungen der Destillation und Titration ausgeführten Blindversuches zieht man ab. In Testversuchen fanden die Verfasser zugefügtes Wasser im wesentlichen wieder. F. NEUMANN.

Eine Literaturübersicht über die Analyse von Düngemitteln als Fortsetzung der im Februar 1949¹ und Februar 1950² veröffentlichten Übersichten gibt G. L. BRIDGER³. Wegen der Fülle des Materials (295 Literaturzitate) werden die verwandten Methoden nur aufgezählt; z. T. werden Hinweise gegeben, ob die Resultate der referierten Methoden mit den offiziell üblichen Standardmethoden übereinstimmen und es wird über die Einführung einiger Verfahren in die „offiziellen Methoden der Analyse“ der Association of Official Agricultural Chemists berichtet. Bei den referierten Methoden zur analytischen Bestimmung von Stickstoff, Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium, Schwefel, Bor, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Molybdän, Chlor, Fluor, Wasser, Kohlendioxyd und der Basizität von Schlacken sind auch solche Verfahren mit inbegriffen, deren Anwendung auf die Düngemittelanalyse möglich erscheint. BARBARA GRÜTNER.

Für die colorimetrische Phosphatbestimmung in Düngemitteln als Ammoniumphosphormolybdovanadat¹ genügt es nach Untersuchungen von G. L. BRIDGER, D. R. BOYLAN und J. W. MARKEY⁵, eine einzige Eichkurve mit Standardlösungen von KH_2PO_4 aufzustellen. Die Eichkurve kann für alle in der Düngemittelindustrie vorkommenden Materialien, wie Rohphosphate, normales und dreifaches Superphosphat, geschmolzene Phosphate angewendet werden, und zwar sowohl für die Bestimmung der freien Phosphorsäure, als auch der wasser-, citrat-, citronensäurelöslichen, citratunlöslichen und der gesamten Phosphorsäure. Das nach C. J. BARTON⁶ hergestellte Reagens (40 g Ammoniummolybdat, 1 g Ammoniumvanadat, 200 ml konz. Salpetersäure im Liter) soll vor Benutzung 4–6 Tage stehen und von den in dieser Zeit abgeschiedenen gelben Kristallen getrennt werden. Zur Aufstellung der Eichkurve verdünnt man Standardphosphatlösung mit 0–3,5 mg P_2O_5 in 100 ml-Meßkolben auf genau 50 ml, fügt genau 25 ml Reagenslösung zu, füllt zur Marke auf und photometriert nach 5–10 min mit Blaufilter (ungefähr 425 m μ). Temperaturänderungen von 20–32°C haben praktisch keinen Einfluß, die Farbe ist mindestens 3 Tage beständig. Die Eichkurve ist schwach gekrümmt. Da bei hohem P_2O_5 -Gehalt der Untersuchungsmaterialien kleine aliquote Teile (z. B. 1 bis 2 ml von 500 ml Lösung) verwendet werden müssen, sind sehr genaue Volummessungen erforderlich. Die einmal aufgestellte Eichkurve kann 2 Jahre unverändert benutzt werden. Die relativen Abweichungen in der P_2O_5 -Bestimmung betragen etwa 2% und sind damit nicht größer als beim volumetrischen Verfahren. W. GRÜTZ.

Zur Bestimmung von Kupfer im Boden und in Pflanzenmaterial eignen sich nach K. L. CHENG und R. H. BRAY⁷ das *Diäthylthiocarbaminatverfahren* und das Verfahren mit 2,2'-*Dickinolyl* als Reagens⁸. Bei dem ersten Verfahren können die

¹ K. D. JACOB, *Analyt. Chemistry* **21**, 208 (1949).

² K. D. JACOB, *Analyt. Chemistry* **22**, 215 (1950).

³ *Analyt. Chemistry* **25**, 17–24 (1953). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

⁴ Vgl. diese Z. **129**, 440 (1949); **136**, 313, 452 (1952); **137**, 15 (1952); **138**, 266, 306, 307 (1953); **140**, 392 (1953).

⁵ *Analyt. Chemistry* **25**, 336–338 (1953). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

⁶ *Analyt. Chemistry* **20**, 1068 (1948).

⁷ *Analyt. Chemistry* **25**, 655–659 (1953). Univ. Urbana, Ill. (USA).

⁸ Vgl. J. HOSTE, *Anal. chim. Acta* **4**, 23 (1950); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951/52); **135**, 365 (1952).

störenden Elemente durch *Komplexon* maskiert werden. Von Metallen würde dann nur noch Wismut stören, das aber weder im Boden noch in Pflanzen in merklichen Mengen vorkommt. Die Dichinolyreaktion ist von vornherein für Kupfer spezifisch. Störend wirken nur gewisse Anionen, z. B. Citrat, Oxalat, Cyanid, $S_2O_3^{2-}$, BrO_3^- , Komplexonat. Diese Anionen kommen aber ebenfalls in dem Untersuchungsmaterial praktisch nicht vor. — *Carbaminatmethode*. 25–50 ml der nicht mehr als $50\text{ }\mu\text{g}$ Cu enthaltenden Lösung der Probe werden im Scheidetrichter mit 10 ml einer Lösung von 20 g Ammoniumcitrat + 5 g Komplexon III in 100 ml Wasser versetzt und mit 1–2 ml konz. NH_4OH -Lösung auf pH 7–10 gebracht. Hierauf fügt man 1 ml 1% iger Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung und genau 10 ml Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt mehr als 2 min stark. Das Ausschütteln wird mit 5 ml CCl_4 wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden in 1 cm-Küvette bei 500 m μ photometriert. Trübe Lösungen werden zunächst durch Zentrifugieren oder durch Zugabe von 0,5 ml Methanol geklärt. Die Eichkurve wird mit Kupferstandardlösungen von 0–50 μg Cu unter gleichen Bedingungen aufgestellt. — *Dichinolylmethode*. Die zu untersuchende Lösung mit 60 μg Cu wird mit einigen Milligramm $NH_2OH \cdot HCl$ versetzt und mit Natriumacetat auf pH 4–5 gebracht. Hierauf fügt man genau 10 ml 0,02% iger Dichinolyllösung in Isoamylalkohol zu und mißt die Durchlässigkeit bei 540 m μ . — Die Anwendbarkeit der Methoden wird an zahlreichen Beispielen gezeigt. W. GRÜTZ.

Die turbidimetrische Bestimmung von Calcium in Pflanzen und Böden haben J. G. HUNTER und A. HALL¹ mit größerer Genauigkeit ($\pm 5\%$) als bisher möglich durchgeführt. Die zu messende Trübung wird durch ein Fällungsreagens hervorgerufen, das wie folgt hergestellt wird: 375 ml 95% iges Äthanol und 125 ml Butanol(I) werden gemischt und dazu wird nach 5 min 500 ml 0,5% ige Ammoniumoxalat-lösung zugegeben. Nach weiteren 5 min wird die Mischung schnell in 40 ml 25% ige Citronensäurelösung gegossen. Das so hergestellte Fällungsreagens ist in 1 Std gebrauchsfertig und hält sich 8 Std stabil. Die zu untersuchenden Proben, die 0,05 bis 0,5 mg Ca enthalten können, werden entweder direkt mit „MORGANS Reagens“ extrahiert (Böden) oder man extrahiert mit verdünnter Salzsäure, verdampft den Extrakt zur Trockne und nimmt mit genau 5 ml MORGANS Reagens auf. Hierauf versetzt man mit 25 ml Fällungsreagens und mißt die Trübung 5 min bis 1 Std nach Reagenszusatz. Mg, Fe, Mn, Al stören die Bestimmung, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind. — MORGANS Reagens ist eine mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllte Lösung von 100 g krist. Natriumacetat und 30 ml Eisessig. W. GRÜTZ.

Für den qualitativen Zinknachweis mittels Dithizon in Pflanzengewebe verfährt man nach E. SHAW² in Anlehnung an die Methode zur Zinkbestimmung in Böden von E. SHAW und L. A. DEAN³ wie folgt: Man verteilt auf einem scharfen Schnitt des Pflanzengewebes einige Tropfen einer 0,01% igen Dithizonlösung in Chloroform und läßt das Chloroform vor direktem Sonnenlicht geschützt verdunsten. Die Anwesenheit von Zink zeigt sich durch die Bildung des roten Zinkdithizonats. Da Zink in Pflanzengeweben in weit höherer Konzentration vorkommt als andere Metalle, die ebenfalls rötliche Dithizonate bilden (Bi, Cd, Co, Cu, In, Pb, Hg, Pd, Ag, Tl, Sn), ist für die rote Färbung der Gewebe Zink als Ursache anzusehen. Färbung durch Eisen-Ionen wird verhindert, wenn man gleichzeitig mit der Dithizonlösung $FeSO_4$ zugibt. Die aus dem Dithizontest geschätzten Zinkmengen stimmen mit den auf radiochemischem Wege erhaltenen befriedigend überein. W. GRÜTZ.

¹ Analyst (London) 78, 106–110 (1953). Macaula Inst. f. Soil Res., Graigiebuckler, Aberdeen (England).

² Soil Sci. 74, 479–840 (1952). U. S. Dep. Agriculture.

³ Soil Sci. 73, 341–347 (1952).

Kleine Schwefelgehalte in Pflanzenmaterial bestimmt A. STEINBERG¹ durch Aufschließen der Substanz mit Salpetersäure und Salzsäure in Gegenwart von seleniger Säure als Katalysator und Messung der mit Bariumchlorid gebildeten Bariumsulfattrübung. Beim Aufschließen etwa entstandene und störende Selen-säure wird durch Abdampfen mit Salzsäure am Ende des Aufschlusses wieder reduzi-ert. Reproduzierbare Trübungswerte erhält man aber nur dann, wenn das Barium-chlorid eine gewisse Menge von möglichst einheitlich großen Kristallkeimen aus Barium- oder Bleisulfat enthält. Zu ihrer Herstellung fügt man zu 22 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 ml einer Kaliumsulfatlösung mit 0,05 mg S im Milliliter, erhitzt bis zur Auflösung mit 47 ml Wasser und kühlt schnell ab. Zur Untersuchung von pflanzlichem Material schließt man 0,1–0,3 g mit 10 ml konz. Salpetersäure und 1 ml konz. Salzsäure unter Zusatz von 5–8 mg Kochsalz und 0,1 ml einer Lösung von seleniger Säure mit 5 mg Se in 0,1 ml auf, dampft trocken, kocht mehrmals mit 10%iger Salzsäure ein, um Kieselsäure unlöslich zu machen und Selen-säure zu reduzieren, nimmt mit 25 ml Wasser und 1 ml 10%iger Salzsäure wieder auf, filtriert heiß und verdünnt nach Zusatz von 10 ml 3,5%iger Glycerinlösung auf 100 ml. Zur Bildung der Bariumsulfattrübung versetzt man 2 ml der obigen übersättigten Barium-chloridlösung möglichst schnell mit 48 ml der Pflanzenaufschlußlösung (nicht um-gekehrt), schüttelt kräftig und mißt 90 min später die Trübung. Vom Meßwert zieht man die Trübung von 2 ml Reagens mit 48 ml Wasser (+ HCl + Glycerin) ab. Zur Auswertung dient eine Eichkurve, die man unter denselben Bedingungen mit bekannten Sulfatmengen (aus Kaliumsulfat) herstellt. F. NEUMANN.

Kobalt. D. ARTHUR, J. MOTZOK und H. D. BRANION² verwenden zur *colori-metrischen Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-salz in Futtergräsern* folgende Arbeits-weise: 10 g getrocknetes Pflanzenmaterial läßt man über Nacht mit 70 ml konz. Salpetersäure im KJELDAHL-Kolben stehen, setzt dann unter Erwärmen weitere 10 ml Salpetersäure, hierauf 20 ml 60%ige Überchlorsäure zu und dampft vorsichtig, zum Schluß in einem Becherglas auf 2–3 ml ein. Man verdünnt auf 10 ml, filtriert den Rückstand ab und wäscht 2 mal mit bidest. Wasser nach. Zum Filtrat bzw. zu einem aliquoten Teil desselben fügt man 10 ml 40%ige Ammoniumcitratlösung zu und bringt mit Ammoniak (1:1) auf pH 8,0 (Glaselektrode). Nun extrahiert man das Kobalt im Scheidetrichter erschöpfend, das erste Mal mit 10 ml, später mit je 5 ml 0,05%iger Dithizonlösung in CCl_4 durch je 3 min langes Schütteln. Dann schüttelt man noch 2 mal mit reinem Tetrachlorkohlenstoff. Die Tetrachlorkohlenstofflösun-gen werden in einem anderen Scheidetrichter, der 100 ml mit 1–2 Tropfen konz. Salzsäure angesäuertes Wasser enthält, gesammelt. Nach dem Abtrennen der wäß-rigen Phase raucht man das Kobaltdithizonat mit 2 ml 60%iger Überchlorsäure bis zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit 1 ml 0,01 n Salzsäure auf, fügt 1 ml 40%ige Ammoniumcitratlösung und 1 ml 1,2%ige Nitroso-R-salzlösung und er-wärmt bei bedecktem Glas 5 min im Wasserbad von 60° C. Nun setzt man vor-sichtig unter Umschwenken hintereinander 1 ml konz. Salpetersäure und 2 ml konz. Salzsäure zu, erwärmt weitere 40 min im Wasserbad, spült in einen 10 ml-Meßkolben über und füllt bis zur Marke auf. Die Messung erfolgt in 50 mm-Küvette bei 525 μ gegen einen (Chemikalienblindansatz. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Kobalttestlösung (0–5 μ g/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Sie erfüllt für den angegebenen Bereich das LAMBERT-BEERSche Gesetz. 500 μ g Fe, 100 μ g Cu und 10 μ g Ni stören die Bestimmung nicht. Testanalysen mit zuge-

¹ Analyst (London) 78, 47–53 (1953). Commonw. Scient. Ind. Res. Org., Can-bera, A. C. T. (Australien).

² Canad. J. Agricult. Sci. 33, 1–15 (1953). Ontario Agricult. College, Guelph, Ont. (Canada).

setzten definierten Kobaltmengen zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der Werte. Ferner wurden Kobaltbestimmungen von 129 Proben verschiedenster Futtergräser und 53 Futtermischungen ausgeführt, deren Gehalte zwischen 0,03—0,25 mg Co/kg Probe lagen.

H. POHL.

Spuren von Kobalt in biologischem Material (Grünfutter, Getreide, Leber) sowie im Boden erfaßt W. E. NICHOL¹ colorimetrisch unter Verwendung von 1-Nitroso-2-naphthol. Vorhandenes Eisen wird zum größten Teil als Phosphat gefällt. Der Rest wird wie unten angegeben entfernt. In allen Fällen, wo natürlich vorhandenes Phosphat zur Eisenfällung nicht ausreicht, z. B. bei Bodenproben, wird ein großer Teil des Eisens vor der Phosphatfällung mit Äther-Salzsäure extrahiert. Die maximale Absorption des stabilen Kobaltkomplexes liegt bei 400 m μ . Vergleiche mit der o-Nitrosokresolmethode bestätigen die Genauigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens. — *Ausführung.* Das zu untersuchende Material (mit 0,2—6,0 μ g Co) wird in einer Pt-Schale im Muffelofen verascht, wobei Leberproben (30 g Naßgewicht) vor dem Erhitzen mit 1 ml konz. Schwefelsäure behandelt werden. SiO₂ wird mit Flußsäure entfernt, die weitere Behandlung der Probe geschieht entsprechend der Vorschrift von R. L. GREGORY, C. J. NORRIS und G. H. ELLIS² wie folgt: Man gibt die Lösung oder einen angemessenen aliquoten Teil in ein hohes 300 ml-Becherglas, bringt das Volumen auf etwa 100 ml, gibt einige Tropfen 3%iges Wasserstoffperoxyd zu und erhitzt zum Sieden. Eine nach Zusatz von 5 ml 50%iger Natriumacetatlösung auftretende Trübung wird mit einigen Tropfen Salzsäure zum Verschwinden gebracht. Man gibt nun 10 ml einer frisch bereiteten 30%igen Harnstofflösung zu und kocht so lange, bis der pH-Wert auf 3,5—3,9 angestiegen ist. Der entstandene Niederschlag wird sofort abfiltriert, das Filtrat in einem 125 ml-Scheidetrichter gesammelt. Zu dem warmen Filtrat gibt man 5 ml der Reagenslösung (0,5 g 1-Nitroso-2-naphthol in 1000 ml 0,1 n Natronlauge) und extrahiert, wenn nach Zusatz der Reagenslösung kein Niederschlag auftrat, nach 1 Std einmal mit 30 ml Kohlenstofftetrachlorid (Reinigung des Extraktes wie unten beschrieben). Tritt dagegen ein geringer Niederschlag auf (Kupfer, Eisen, Palladium) wird einmal mit 10 ml und 4 mal mit je 5 ml CCl₄ extrahiert. Jeder Extrakt wird nacheinander in 6 Scheidetrichtern, welche in der Reihenfolge ihrer Nennung 10 ml konz. Salzsäure, 20 ml Wasser, 2 mal 10 ml Äthanol-Natronlauge (1 Vol.-Teil 95%iger Alkohol + 1 Vol.-Teil 0,1 n Natronlauge) und 2 mal 20 ml Wasser enthalten, gewaschen. Nachdem die beiden ersten Extrakte Scheidetrichter Nr. 4 passiert haben, gibt man die Waschflüssigkeit des Trichters in Scheidetrichter Nr. 3 und ersetzt sie durch frische alkoholische Natronlauge. Die Überführung wäßriger Phase von einem zum andern Scheidetrichter muß verhindert werden. Die vereinigten Extrakte werden dann auf etwa 2 ml eingedampft, in ein kleines Meßkölbchen übergeführt und mit Tetrachlorkohlenstoff auf Volumen (z. B. auf 5 ml) gebracht. Die Farbintensität wird bei 400 m μ gemessen, ein Blindversuch ist ebenso durchzuführen. Der Kobaltgehalt ist einer Eichkurve zu entnehmen.

H. SCHMIDT.

Die Bestimmung von Nitrofurazon (5-Nitro-2-furaldehydsemicarbazon), das Futtermitteln für Geflügel zu 0,0055% zugesetzt wird, erfolgt nach V. R. ELLS, E. S. MCKAY und H. E. PAUL³ am besten nach folgender Methode: Das Futtermittel wird so fein als möglich gemahlen. In einem mit Watte verstopften Filtertrichter extrahiert man nun 9,1 g Futtermittel (= 0,5 mg Nitrofurazon) nacheinander mit folgenden 50—60° C heißen Lösungsmitteln: 1. 60 ml Skellysolve C,

¹ Canad. J. Chem. **31**, 145—149 (1953). Dept. of Agriculture, Ottawa (Canada).

² J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 710 (1951).

³ J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 417—421 (1953). Eaton Lab., Inc., Norwich, N. Y. und State Dept. of Agricult., Columbus, Ohio (USA.).

2. 25 ml einer Mischung aus Skellysolve C und Tetrachlorkohlenstoff 1:1, 3. 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, 4. 25 ml der 1:1 Mischung, 5. 25 ml Skellysolve B. Schließlich saugt man Luft durch das Filter bis die extrahierte Substanz trocken ist, die nun vorsichtig mit absoluten Äthylalkohol von 50–60° C ausgezogen wird. In 30 min soll man 100 ml Extrakt gewinnen (Vorsicht, Lichtschutz!), dessen Absorption bei 3650 Å zu messen ist. Der Berechnung legt man für reines Nitrofurazon den Wert $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 870$ zugrunde.

J. KOCH.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Allgemeines über Arzneimittelanalyse. L. DOMANGE¹ berichtet über die mannigfachen Schwierigkeiten der Arzneimittelpfprüfung und hebt zunächst die Bedeutung der Befähigung des Analytikers hervor. Je nach der chemischen Familie, der die zahlreichen chemischen Substanzen angehören, arbeitet man mit dem für diese Familie spezifischen Analysenverfahren. So können z. B. verschiedene Sulfonamide quantitativ leicht nach MARSHALL colorimetrisch bestimmt werden. Liegt jedoch ein Gemisch von Sulfonamiden vor, so erlaubt die Papierchromatographie eine qualitative Trennung, an die eine quantitative Bestimmung angeschlossen werden kann. Auch auf physiologische Analysemethoden wird mitunter zurückgegriffen, z. B. im Fall von Oestrogenen, wo die physiologisch aktive Gruppe im Molekül auch colorimetrisch erfaßt werden kann. Es folgt eine kurze Übersicht einer Analyse eines Gemisches von *Antipyretica* und *Analgetica*, über die der Verf. und A. PINGUET² ausführliche Vorschriften veröffentlicht haben.

H. CHRISTENSEN.

Zur Bestimmung von Kalomel in Arzneimitteln, welche pflanzliche Drogen enthalten, schlagen L. DOMANGE und LAURE SEGUIN³ eine neue Methode vor. Die Probe (0,03–0,12 g Hg_2Cl_2), die nicht mehr als 0,25 wiegen soll, wird mit 10 g Na- oder K-persulfat, 100 ml Wasser und 20 ml Natronlauge versetzt, 1 Std lang häufig umgeschüttelt, dann 2 Std auf siedendem Wasserbad belassen. Dabei werden die Arzneiträgerstoffe usw. pflanzlicher Herkunft zerstört. Nach Erkalten werden nochmals 10 ml Natronlauge und dann 10 ml Formaldehyd (40% ig) zugesetzt, was eine quantitative Reduktion des Quecksilber-Ions zu Quecksilber bewirkt. Nach 15stündigem Stehen wird filtriert und 3mal mit je 25 ml verdünnter Natronlauge (1:20) gewaschen. Der Quecksilberniederschlag wird dann mit 20 ml Essigsäure (1:1) versetzt, in 0,1 n Jodlösung gelöst und das überschüssige Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

H. CHRISTENSEN.

Die Bestimmung von Bromoform in Sirupen und Pillen wurde von J. VAN ESPEN⁴ verbessert. Bisher wurden nämlich die Halogenide vor und nach der Verseifung mit Lauge nach VOLHARD ermittelt und aus der Differenz beider Werte die Menge Bromoform ausgerechnet. Bei manchen Sirupen mit geringer Bromoformkonzentration oder bei Pillen aus pflanzlichen Extrakten versagt die VOLHARDSche Methode mehr oder weniger. Der Verf. trennt daher das Bromoform durch Destillation mit Alkohol. Der Sirup wird direkt mit Alkohol versetzt; Pillen läßt man in etwa 30 ml Wasser zerfallen und fügt dann Alkohol zu. Um eine Zersetzung des Bromoforms zu vermeiden, wird die Lösung der Probe zuerst mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und dann mit 10% iger Weinsäure-

¹ Chim. analytique **35**, 133–134 (1953).

² Ann. pharm. franç. **9**, 651 (1951); vgl. diese Z. **138**, 228 (1953).

³ Ann. pharm. franç. **11**, 193–197 (1953); Lab. national de Contrôle des Médicaments, Paris.

⁴ J. Pharmac. Belgique, N. S., **7**, 456–457 (1952). Lab. National Codex.

lösung gegen Methylrot (Rotfärbung) angesäuert. Zur Destillation wird die Alkoholmenge nicht auf einmal, sondern in 4 Anteilen zugefügt, jedesmal, nachdem der zugesetzte Alkohol völlig in das Destillat übergegangen ist. Die Bromoformverseifung erfolgt durch Zugabe von 4 g festem NaOH zum Destillat. *Chloroform*, das als Verfälschung den Sirupen beigelegt sein kann, ist durch volumetrische und gravimetrische Bestimmung der Halogene im Destillat nachzuweisen. Nach dieser Methode wird Bromoform zu 98,5—99% wiedergefunden. H. FREYTAG.

Zur Cyanbestimmung in cyanhaltigen Drogen schlägt J. CABO-TORRES¹ folgende einfache Arbeitsweise vor: 1 g ($\pm$ 0,001) der grob pulverisierten Droge wird in einem 50 ml-Kolben mit 25 ml Wasser von 50° C versetzt und 10 min im Wasserbad auf dieser Temperatur gehalten. Danach destilliert man in eine Vorlage, die 10 ml 1%ige Natronlauge enthält, 20 ml ab. Nach der Abkühlung wird mit 0,025 n Silbernitratlösung unter Zugabe von KJ nach LIEBIG titriert. Der prozentuale Fehler bei dieser Bestimmung beträgt etwa 1,3%. IRMGARD SCHWEITZER.

Für die Bestimmung stickstoffhaltiger Arzneimittel kann nach Untersuchungen von O.-E. SCHULTZ und Mitarbeitern *Kalignost* (*Natriumtetraphenylborat*) als empfindliches Fällungsreagens dienen. O.-E. SCHULTZ und G. MAYER² stellten fest, daß mit Kalignost die organischen N-haltigen Verbindungen fällbar sind, die mit Säuren Salze bilden; Fällungen wurden z. B. erhalten mit *Anästhesin*, *Antipyrin*, *Atropin*, *Bruzin*, *Chinin*, *Cocain*, *Dionin*, *Ephedrin*, *Hyoscyamin*, *Colchicin*, *Codein*, *Marfanil*, *Morphin*, *Narcotin*, *Novocain*, *Pantocain*, *Papaverin*, *Physostigmin*, *Pilocarpin*, *Pyramidon*, *Rivanol*, *Salipyrin*, *Scopolamin*, *Strychnin*, *Urotropin* und *Veratrin*. Barbitursäure, Purinderivate sowie Sulfonamide mit Ausnahme von Marfanil geben keine Fällung, ebensowenig Acetanilid, Adalin, Atophan, Bromural, Cibazol, Coffein, Dulcin, Eldoral, Eleudron, Eubasin, Euphyllin, Harnstoff, Lactophenin, Luminal, Novatophan, Phenacetin, Prontalbin, Resorcin, Theobromin, Theophyllin, Urethan und Veronal. — Die Fällungsreaktionen sind mitunter sehr empfindlich. So gibt *Atropinsulfat* noch in 0,0001 n Lösung positive Reaktion. 0,015 mg ml läßt sich noch sicher nachweisen. Die gravimetrische Bestimmung wird im wesentlichen so ausgeführt wie die Bestimmung des Kaliums nach P. RAFF und W. BROTZ³, die Fällung erfolgt bei 70° C, der Niederschlag wird bei 100° C im Trockenschrank getrocknet. — Das Verfahren eignet sich auch zur Untersuchung von Arzneimittelmischen, z. B. zur *Bestimmung von Codein* (0,01 g) neben Aspirin (0,25 g) und Phenacetin (0,25 g). Für *Alkaloidbestimmungen* in gewissen *galenischen Zubereitungen*, z. B. in *Tinctura Strychni*, ist das Verfahren ebenfalls anwendbar, es versagt aber bei Extr. *Belladonnae*. — Nach O.-E. SCHULTZ und H. GOERNER⁴ läßt sich auch das titrimetrische Verfahren der Kaliumbestimmung von W. RÜDORFF und H. ZANNIER⁵ mit Vorteil auf die Bestimmung von N-haltigen Arzneimitteln übertragen, wobei ein Äquivalent Silber einem Äquivalent Wirkstoff entspricht. Man verfährt nach der Arbeitsvorschrift von RÜDORFF und ZANNIER, muß aber darauf achten, beim Auswaschen des Tetraphenylboratniederschlages mit möglichst wenig Wasser auszukommen und nicht zu viel Aceton zum Lösen des Niederschlages zu verwenden (meist genügen 10—15 ml). Zwischen 70 und 330 mg *Atropinsulfat*, *Antipyrin*, *Pyramidon*, *Urotropin*, *Codeinphosphat*, *Bruzin*, *Pilocarpin-HCl*, *Novocain-HCl* konnten nach diesem Verfahren auf etwa 0,5% genau bestimmt werden.

H. KURTENACKER.

¹ Inform. quim. analít. **6**, 145—153 (1952). Fac. Farmacia, Madrid.

² Dtsch. Apotheker-Ztg. **92**, 358 (1952); Pharmaz.-chem. Inst., Univ. Tübingen.

³ Diese Z. **133**, 241 (1951).

⁴ Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 585 (1953).

⁵ Diese Z. **137**, 1 (1952/53).

Zur Bestimmung der Lokalanästhetica arbeiteten E. E. VONESCH und O. A. GUAGNINI¹ eine Methode aus, die auf der Trübungsmessung des mit Kieselwolframsäure in Gegenwart eines Dispersionsmittels (Darvan Nr. 1, Natriumsalz von polymerisierten Alkylarylsulfonsäuren) erhaltenen Niederschlages beruht. Bestimmt wurden *Alipin*, *Cocain*, *Estorain*, *Percain*, *Procain* und *Tutocain* in Mengen von je 50–450 µg/ml. — *Ausführung*. Man gibt zu 1–9 ml Probe 0.5 ml Darvanlösung (1:5000) und 0.2 ml 10%iger $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung, ergänzt mit Wasser auf 10 ml, erhitzt 5 min im Wasserbad, kühlt rasch auf Raumtemperatur, läßt noch 5 min stehen und liest dann die Trübung in einem Photocolorimeter gegen eine Vergleichslösung mit den Reagenzien ab. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die keine Gerade ist.

IRMGARD SCHWEITZER.

Über die Eigenschaften und die Bestimmung des Procain-Glucosids berichten H. GRASSHOF und URSULA LIPPOLD². Das Monohydrat schmilzt bei 142–149° C, die wasserfreie Verbindung bei 176° C. Zur Bestimmung eignet sich die Fällung mit Phosphorwolframsäure, wobei der Gehalt an Procainhydrochlorid mittels des Faktors 0.127 ermittelt wird. Zur Bestimmung des Procainglucosids, des freien Procainhydrochlorids und der daraus entstehenden Spaltprodukte p-Aminobenzoessäure und p-Aminobenzoessäureglucosid nebeneinander geht man folgendermaßen vor: Zunächst wird das Procainhydrochlorid bestimmt, indem man die alkalisierte Lösung mit Chloroform extrahiert und den Rückstand des Chloroformextrakts nach Diazotierung mit Thymol kuppelt; die entstandene Farblösung wird gegen eine Standard-Orange GG-Lösung colorimetriert. In der vom Procainhydrochlorid befreiten wäßrigen Phase wird auf die gleiche Weise die p-Aminobenzoessäure ermittelt. Dann werden die Glucoside durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten und das freigewordene Procainhydrochlorid und die p-Aminobenzoessäure nach vorstehend beschriebener Methode bestimmt.

H. SPERLICH.

Die Identifizierung von Barbituraten in der toxikologischen Analyse wird nach C. J. UMBERGER und GRACE ADAMS³ durch Bestimmung der *Infrarotabsorption* ermöglicht. Da es sich bei den aus Geweben isolierten Barbituraten nur um Mikromengen handelt, die Konzentration der zu messenden Lösungen für die Erkennung aber wesentlich ist, so ist es notwendig, jeweils eine Reihe von Absorptionskurven aufzunehmen, bei einer konzentrierten Lösung (in Chloroform) beginnend, die schrittweise bis zur Erreichung des optimalen Extinktion verdünnt wird. Die charakteristischen Absorptionsbanden von analytischer Bedeutung sind in einer Tabelle wiedergegeben.

H. FREYTAG.

Prominal kann in Gegenwart anderer Barbiturpräparate nach Feststellungen von J. VAN ESPEN⁴ in 0.1%iger wäßriger Lösung mit $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ -Lösung bei pH 9 ausgefällt werden. Man verfährt so, daß eine alkalische Lösung von etwa 100 mg Prominal mit Hilfe von Thymolphthalein auf pH 9 (schwach blaue Färbung) gebracht und mit 5 ml einer 10%igen Lösung von Natriumkobalt(III)-nitrit versetzt wird. Der weiße kristalline Niederschlag wird durch ein Sinterglasfilter G4 filtriert und mit einer sehr geringen Menge einer alkalischen, 2.5%igen Reagenslösung gewaschen. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, und der Rückstand nach dem Verjagen des Chloroforms getrocknet und ausgewogen. Das Filtrat enthält die Barbiturate und andere

¹ Rev. Farmacéutica 95, 104–106 (1952). Unifa, S. A. Química e Industrial und Univ. Buenos Aires.

² Arzneimittel-Forsch. 3, 42–44 (1953). Chem. Lab. d. Fa. M. Woelm, Eschwege.

³ Analyt. Chemistry 24, 1309–1322 (1952). Chief Med. Examiner's Office, New York, N. Y.

⁴ J. Pharm. Belgique, N. S., 7, 453–455 (1952). Lab. National Codex.

mit dem Reagens nicht fällbare Stoffe. — *Veronal*, *Rutonal*, *Allylbutylmalonylharnsäure*, *Diäl*, *Seconal*, *Phenodorm*, *Soneryl* und *Eriprin* stören die Fällung nicht, wenn ihre Konzentration etwa 5 mg/5 ml beträgt. Mitgefällt wird hingegen *Diphenylhydantoinsäure*. Obwohl *Luminal* im Reagens löslich ist, kann es teilweise mit dem Prominal auskristallisieren.

H. FREYTAG.

Die Trennung von Diphenylhydantoinsäure und Luminal kann nach J. VAN ESPEN¹ mittels der bekannten Reaktion mit Kupfer(II)-sulfat in ammoniakalischer Lösung durchgeführt werden, wobei Diphenylhydantoinsäure gefällt wird. Man löst die Probe, z. B. 0,200 g Diphenylhydantoinsäure und 0,05 g Luminal, in etwa 12 ml 10%igem Ammoniak in der Wärme und fügt tropfenweise 2 ml einer $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ -Lösung (5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser und 6 ml 19%iges Ammoniak) zu, wobei man nach jedem Tropfen die Niederschlagsbildung abwartet. Man läßt 15 min lang stehen, versetzt zur Vervollständigung der Fällung mit 2 n Schwefelsäure bis zur hellblauen Färbung und dann mit 19%igem Ammoniak. Nach dem Filtrieren (Sinterglasfilter G 4) wäscht man 4 mal mit je 5 ml Wasser. Aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat extrahiert man Luminal mit Äther. Den Niederschlag behandelt man 10 min lang mit 2 n Schwefelsäure, wäscht den Tiegel mit einem Gemisch von 1 Vol.-T. Isopropylalkohol und 4 Vol.-T. Chloroform nach und wägt den Rückstand, die Diphenylhydantoinsäure, aus. Der Fehler beträgt etwa 1%. Von Luminal werden etwa 4,4% zuviel gefunden. H. FREYTAG.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Natrium-propylmethylecarbinallylbarbiturat (I) und Natrium-isoamyläthylbarbiturat (II) nebeneinander in pharmazeutischen Zubereitungen wird von A. M. RIBLEY, E. E. KENNEDY, W. W. HILTY und T. V. PARKE² beschrieben. Dabei wird die mit Salzsäure angesäuerte wäßrige Lösung der Barbiturate mit Chloroform ausgeschüttelt und die Absorption der Chloroformlösung im *Infrarotbereich* von 10,5–12,0 μ gemessen (Baird Infrarot-Spektrophotometer, Modell A). Der Gehalt an I und II wird aus den bei 10,73 μ (I) und 11,94 μ (II) gemessenen Absorptionswerten errechnet.

H. SPERLICH.

Flavanone, die in 5-Stellung eine freie Hydroxylgruppe tragen, geben mit Magnesiumacetat eine intensive hellblaue Fluoreszenz, wie SH. SHIBATA und A. KASAHARA³ berichten. Wenn die Hydroxylgruppe in dieser Stellung fehlt oder blockiert ist, entsteht nur eine schwach blaue Fluoreszenz. Flavonole geben gelbe, grüne und braune Fluoreszenzen. — *Ausführung*. 1 Tropfen der Lösung wird auf Filtrierpapier getupft und mit einer Lösung von Magnesiumacetat in Methanol besprüht. Dann trocknet man im Trockenschrank und beobachtet im UV-Licht.

H. SPERLICH.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Santonin in Drogen wird von K. YAMAGUCHI, T. TABATA und K. BANDO⁴ angegeben. Die Lösung des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von Santonin in Aceton wird mit einer 1%igen alkoholischen NaOH-Lösung versetzt, wobei eine purpurrote Farbe entsteht, die bei 550 μ photometriert werden kann. Bisatin stört die Bestimmung nicht.

H. SPERLICH.

Zum Nachweis und zur Bestimmung steroider Saponine in Pflanzenextrakten schlagen M. E. WALL, C. R. EDDY, M. L. MCCLENNAN und MARY E. KLUMPP⁵ die

¹ J. Pharmac. Belgique, N. S., **7**, 451–452 (1952). Lab. National Codex.

² J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 572–574 (1951). E. Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA).

³ J. Pharmaceut. Soc. Japan **72**, 1386–1388 (1952). Pharm. Inst., Medic. Fac., Univ. Tokyo.

⁴ J. Pharmac. Soc. Japan **73**, 264–268 (1953) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) National Hygienic Labor., Tokyo.

⁵ Analyt. Chemistry **24**, 1337–1341 (1952). Eastern Region. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA).

Ultrarotabsorption vor, da die Sarsasaponine und die Smilagenine ein typisches Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge 982 cm^{-1} bzw. 987 cm^{-1} zeigen. Die Extraktion erfolgt bei feuchtem Material, indem 200 g mit 500 ml 95%igem Äthylalkohol 15–30 min am Rückfluß gekocht werden. Man läßt abkühlen, filtriert, wäscht aus und füllt mit Alkohol auf 1 Liter auf. Aus getrocknetem Material werden 50 g durch ein Sieb (von 80–100 Mesh) getrieben und mit 300 ml 80%igem Äthylalkohol 1 Std gekocht. Man behandelt weiter wie oben und füllt auf 500 ml mit 80%igem Äthylalkohol auf. Auch kleine Mengen lassen sich verarbeiten. Um das Vorhandensein von Saponinen nachzuweisen, verwendet man eine Hämolysemethode: Blutkörperchen werden mit 0,85%iger Natriumchloridlösung wiederholt gewaschen und dann in 0,85%iger NaCl-Lösung suspendiert. Ihre Hämolysefähigkeit wird gegen eine Digitoninlösung eingestellt. Man kann so gleichwertige Präparate aus verschiedenen Blutproben gewinnen. In den Pflanzenextrakten ist Saponin vorhanden, wenn sich eine Hämolyse nachweisen läßt. Um das rohe Sapogenin zu gewinnen, wird Extrakt, der aus 5 g des trockenen Pflanzenmaterials gewonnen war, im Wasserbad eingedampft, in 5 ml 50%igem Äthylalkohol gelöst und mit 5 ml Benzol (mit 50%igem Äthanol gesättigt) in einer Schliffstopfenflasche geschüttelt. Danach zentrifugiert man 1 min gelinde, hebert das Benzol ab und wiederholt die Extraktion. Das Benzol enthält Fette und Pigmente und wird verworfen. Zur restlichen Lösung gibt man soviel Salzsäure, daß die Endkonzentration 4 n ist und schüttelt mit 2 ml Benzol aus, welches mit 50%igem Äthylalkohol gesättigt ist. Das Gefäß bleibt 2 Std bei $78\text{--}80^\circ\text{C}$ stehen, nach dem Abkühlen gibt man 5 ml Benzol, welches 10% Äthylalkohol enthält, zu, schüttelt heftig, zentrifugiert, hebert das Benzol ab und wiederholt die Extraktion noch 2 mal. Das Benzol enthält die rohen Sapogenine. Man verdampft zur Trockne, gibt 2 ml Essigsäureanhydrid zu, kocht einige Minuten mäßig und überführt das acetylierte rohe Produkt mit 5 ml Benzol in ein Zentrifugenglas, gibt 5 ml mit KOH gesättigtes Methanol zu, schüttelt heftig und entmischt mit 5 ml Wasser. Das Benzol wird abgetrennt, die wäßrig-methanolische Schicht noch 2 mal mit Benzol extrahiert und die Benzolextrakte bei 110°C getrocknet. Die Rückstände, die zwischen 10 und 100 mg betragen sollen, werden in 5 ml CS_2 unter Erwärmen gelöst, abgekühlt und durch ein Mikrofilter filtriert. Löst sich der Niederschlag in CS_2 schlecht, so kann man Chloroform nehmen. Das Infrarotabsorptionsspektrum wird zwischen 800 und 1050 cm^{-1} ($12,5\text{--}9,5\text{ }\mu$) in einer 1 mm-Zelle aufgenommen und auf die 4 charakteristischen Sapogeninbanden bei 852 , 900 , 922 und 987 cm^{-1} geprüft. Ist die Bande 922 stärker als 900 , so liegt ein normales Sapogenin vor. Im umgekehrten Falle handelt es sich um ein Iso-sapogenin. Sind die beiden Banden bei 900 und 922 fast gleich, so liegt ein Gemisch vor, was nur selten zutrifft. Zur quantitativen Bestimmung wird die Absorption bei $982\text{--}987\text{ cm}^{-1}$ gemessen und es werden Korrekturen für den Untergrund angebracht. Es werden die charakteristischen Absorptionskurven für eine ganze Reihe Sapogenine und für das nicht steroide Material, welches aus Pflanzenteilen gewonnen werden kann, mitgeteilt. Bei den Steroiden sind die Absorptionsbanden eng mit der Konstitution verknüpft. Auch für Cholesterinacetat wird eine typische Kurve gefunden.

K. HINSBERG.

Zur Analytik des Analgeticums Polamidon (2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon[5]-hydrochlorid) macht W. HOFFMANN¹ bemerkenswerte Angaben, aus denen folgendes angeführt sei. — *Identitätsreaktion.* Erhitzt man 2–3 mg Polamidon auf einem Uhrglase mit 6–8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad und fügt unter Umrühren 1–2 Tropfen 66–68%ige Salpetersäure hinzu, so entsteht nach einiger Zeit eine kirsch- bis erdbeerrrote Färbung, die nach dem Ab-

¹ Arzneimittel-Forsch. **3**, 364–368 (1953). Tierärztl. Hochsch., Hannover.

kühlen längere Zeit beständig ist. Andere bekannte Analgetica und Antipyretica reagieren nicht. Zum *Nachweis des Polamidons in Harn* wird dieser in natronalkalischer Lösung mit Äther extrahiert und der Ätherauszug filtriert. Der Ätherrückstand wird 2mal mit je 5–7 ml eisgekühltem Petroläther digeriert. Dann nimmt man den Trockenrückstand der filtrierten Petrolätherlösung 2mal mit je 1 ml 3%iger Salzsäure auf, filtriert, versetzt mit 2–5 Tropfen gesättigter Pikrinsäurelösung und läßt 3 Std stehen. Ein entstandener Niederschlag wird mit der oben beschriebenen Farbreaktion oder durch den Mikroschmelzpunkt identifiziert. – Bei der Untersuchung von anderem *biologischem Material* darf die nach STAS-OTTO erhaltene wäßrige weinsäure Lösung zur Entfernung fremder neutraler oder saurer Substanzen nicht direkt, sondern erst nach dem Ansäuern mit starker Salzsäure mit Äther (nicht mit Chloroform!) ausgeschüttelt werden. Zur Abtrennung des Polamidons von anderen organischen Basen (Dolantin, Eucodal, Codein, Antipyrin und anderen) läßt sich die Ätherlöslichkeit des Pikrats oder die Chloroformlöslichkeit des Hydrochlorids ausnutzen.

H. SPERLICH.

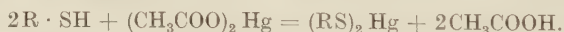
Über den Nachweis und die Bestimmung stark wirkender Analgetica, insbesondere *Cliradon*, im Urin berichtet E. VIDIC¹. Der Verf. geht von einem früher veröffentlichten Verfahren² aus, bei dem Dolantin und Polamidon mit Bromkresolgrün bestimmt wurden. Die Unterscheidung dieser und anderer Analgetica, die ebenfalls mit halogenierten Sulfophthaleinen reagieren, beruht auf ihrer unterschiedlichen Benzollöslichkeit und Basizität. Das Prinzip des neuen Verfahrens besteht darin, daß die mit Bromkresolgrün reagierenden Stoffe des Urins einmal direkt und einmal nach vorhergehender Extraktion des Urins mit Benzol bestimmt werden. Der „Restwert“ erlaubt dann eine nähere Charakterisierung dieser Substanzen. Zur quantitativen Bestimmung von Cliradon wird dieses mit Brom zusammen mit Silberhalogenid aus dem Urin niedergeschlagen, dann reduzierend gelöst und mit Bromkresolgrün bestimmt. Auf diese Weise kann der Cliradongehalt in 10 ml Urin innerhalb 60–75 min ermittelt werden. Der Verf. teilt außerdem einige Vorproben auf Cliradon und Dromoran, sowie charakteristische Farbreaktionen dieser Verbindungen mit.

H. SPERLICH.

Zur Gehaltsbestimmung von Sulfonamiden bemerkt PH. FRESENIUS³, daß die von H. WOJAHN⁴ und H. WOJAHN und WITTKER⁵ angegebene bromometrische Methode mit arsenometrischer Bestimmung des Bromverbrauchs für die Bestimmung von Cibazol, Ultraseptyl, Debenal und Debenal-M nicht anwendbar ist. Die Bromierungsprodukte sind nicht als Dibromsulfonamidbromide aufzufassen, sondern vermutlich als Tribromverbindungen, die ein Bromkation enthalten⁶.

H. SPERLICH.

Für die Bestimmung von Thiouracil, Methyl- und Propylthiouracil empfiehlt C. F. ABBOTT⁷ ein neues volumetrisches Verfahren das auf folgender Reaktion beruht:



¹ Arzneimittel-Forsch. **3**, 34–41 (1953). Inst. gerichtl. Medizin, Freie Univ., Berlin.

² Arch. exper. Path. u. Pharmacol. **212**, 339 (1951); vgl. diese Z. **135**, 454 (1952).

³ Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 465–468 (1953). Techn. Hochschule und Städt. Lebensm.-Unters.-Anst., Karlsruhe.

⁴ Südd. Apotheker-Ztg. **88**, 395 (1948).

⁵ Pharmazie **3**, 488 (1948).

⁶ Diskussion vgl. H. WOJAHN, Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 562 (1953); FRESENIUS, PH.: Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 607 (1953).

⁷ J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 53–59 (1953).

Reagens. 0,05 m Mercuriacetatlösung: 16 g Quecksilber(II)-acetat (p. a.) werden in einer Mischung von 600 ml Wasser und 5 ml Eisessig gelöst und nach dem Filtrieren auf 1000 ml aufgefüllt, oder 12 g rotes Mercurioxyd werden 10 min in einer Mischung von 10 g Eisessig und 200 ml Wasser gekocht. Die abgekühlte und durch ein doppeltes Filter filtrierte Lösung wird auf 1000 ml aufgefüllt. Die Lösung wird gegen 0,1 n NH_4SCN -Lösung [Eisen(III)-salz als Indicator] eingestellt. — *Ausführung.* 0,3—0,4 g Thiouracil oder Methylthiouracil, oder 0,35—0,45 g Propylthiouracil werden unter Erwärmen in 50 ml verdünnter, etwa 0,4%iger Natronlauge gelöst¹. Nach Zusatz von 10 g Natriumacetat stellt man mit Essigsäure lackmussauer, gibt 1 ml 0,5%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung hinzu und titriert mit 0,05 m Mercuriacetatlösung, bis die rosaviolette Farbe 2—3 min bestehen bleibt. 1 ml 0,05 m $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ — 0,01282 g Thiouracil — 0,01422 g Methylthiouracil — 0,01702 g Propylthiouracil. Stärke, Saccharose, Gummiarabicum, Kaolin, Calciumcarbonat, Stearinsäure und Magnesiumstearat stören die Bestimmung nicht. Lactose verursacht beim Kochen mit verdünnter Natronlauge eine Gelbfärbung. Bei Anwesenheit dieser Substanz kocht man die Einwaage zunächst 2—3 min in 200 ml Wasser, läßt auf 70° C abkühlen und gibt erst dann 50 ml verdünnte Natronlauge hinzu.

H. SPERLICH.

Über Identitätsreaktionen und Gehaltsbestimmungen von Coffea-Urtinktur HAB berichtet H. SCHINDLER². Da es sich meist um bekannte Verfahren handelt, sei auf das Original verwiesen.

H. SPERLICH.

Isonicotinsäurehydrazid. Zur Analytik des Isonicotinsäurehydrazids (INH) machen K. GEMEINHARDT und G. F. RANGNICK³ unter anderem folgende Angaben: Schmelzpunkt (nach KOFLER) der aus Äthanol umkristallisierten Substanz: 168 bis 169° C (nach Angaben von Bayer, Leverkusen: 172—173° C). Löslich in Wasser zu 13% bei 22° C, zu 25% bei 37° C, ferner in Äthanol und Methanol. Erkennungsreaktionen: Die Diazoverbindung des INH gibt bei Kupplung mit α -Naphthol einen gelben Farbstoff. INH gibt eine positive Isonitrilreaktion, eine gelblichgrüne Färbung mit Vanillin-Salzsäure und eine rotbraune bis dunkelbraune Färbung beim Vermischen der methanolischen Lösung mit wenig 2%iger Dimethylaminobenzaldehydlösung und Salzsäure. Die letztgenannte Reaktion eignet sich zur quantitativen Bestimmung des INH.

H. SPERLICH.

V. MORVILLO und S. GARATTINI⁴ untersuchten eine Reihe von Nachweis- und Bestimmungsmethoden von Isonicotinsäurehydrazid. Bei der jodometrischen Bestimmung müssen die jodverbrauchenden Substanzen des Harns berücksichtigt werden. Dies kann mit Hilfe eines Kationaustauscherharzes in leicht alkalischem Milieu geschehen, das nur INH völlig zurückhält. Aus der Differenz des Jodverbrauchs vor und nach dem Filtrieren des Harns errechnet man die INH-Menge. Mit Dinitrochlorbenzol kann man 2 μg INH/ml nachweisen. Die Reaktion erfolgt bereits in der Kälte, während die Isonicotinsäure die Reaktion nicht gibt und Nicotinsäure und Nicotinsäureamid dies nur in der Wärme tun. Die Reaktion mit CNBr ist für INH weniger spezifisch, da sie auch bei Isonicotinsäure und anderen Pyridinderivaten auftritt. Man führt die Reaktion in der Kälte aus und kann etwa 10 μg INH/ml erfassen.

H. FREYTAG.

¹ Bei der Untersuchung von Tabletten kocht man die Mischung etwa 2 min.

² Arzneimittel-Forsch. **3**, 47—50 (1953). Wissensch. Abt. d. Fa. Dr. Willmar Schwabe, Karlsruhe.

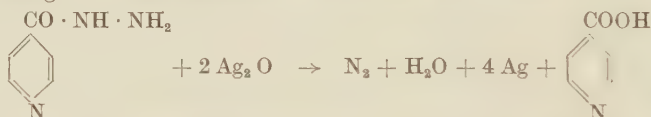
³ Arzneimittel-Forsch. **3**, 45—47 (1953). Inst. Pharm. u. Lebensmittelchem., Freie Univ., Berlin.

⁴ Boll. Soc. ital. Biol. speriment. **28**, 388—390 (1952). Univ. Mailand (Italien).

Nach A. P. DOMLEO¹ kann INH durch *Titration mit Kaliumjodatlösung* bestimmt werden. Als Indicator dient p-Äthoxychrysoidin, wobei man zur besseren Erkennung des Endpunkts bis zur vollständigen Entfärbung des Indicators titriert. Das Verfahren eignet sich besonders für die Gehaltsbestimmung von Tabletten, da weder Milhzucker noch Stärke stören. — *Arbeitsweise.* Etwa 0,15 g INH werden genau gewogen und in 20 ml Wasser gelöst. Man versetzt dann mit 30 ml konzentrierter Salzsäure und titriert unter beständigem Umschwenken mit 0,05 m Kaliumjodatlösung. Nachdem etwa 90% der Titerlösung verbraucht sind, gibt man 12 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von p-Äthoxychrysoidin in 95%igem Alkohol hinzu und titriert langsam weiter. Sobald der Indicator von scharlachrot nach orange umschlägt, setzt man die Kaliumjodatlösung tropfenweise hinzu, wobei man nach jedem Tropfen etwa 30 sec wartet, bis die Flüssigkeit von orange nach gelb umschlägt. Beim Blindversuch titriert man bis zur vollständigen Entfärbung. 1 ml 0,05 m Kaliumjodatlösung = 6,85 mg Isonicotinsäurehydrazid. H. SPERLICH.

Zur *quantitativen Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid* empfehlen K. W. MERZ und M. SCHIRM² die Titration mit Kaliumpermanganat, wobei j. Mol Isonicotinsäurehydrazid 3,5 Äquiv. verbraucht werden. Die Titration erfolgt bei Raumtemperatur in schwefelsaurer Lösung (10% des Volumens an 20%iger Schwefelsäure) mit 0,1 n Permanganatlösung, bis eine rosa Färbung 10 sec bestehen bleibt. Der Endpunkt kann bei Zusatz von Diphenylaminschwefelsäure leichter erkannt werden. Die Reaktionsgleichung wird diskutiert. — Bei der Titration mit 0,1 n K₂Cr₂O₇-Lösung und Diphenylamin als Indicator werden 4 Äquiv. Sauerstoff für 1 Mol INH verbraucht. K. HINSBERG.

Die bereits in früheren Mitteilungen vorgeschlagene Methode zur *Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid* von J. A. SÁNCHEZ³ beruht auf der Oxydation des Hydrazinrestes durch ammoniakalische Silberlösung zu Stickstoff unter gleichzeitiger Bildung von Isonicotinsäure:



Hiernach entspricht 1 Grammatom Ag¹ 1/4 Mol = 34,25 g des Hydrazids. — *Reagens.* Man vermischt 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung mit 0,2 ml reinem Ammoniak (D 0,903) und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ml auf. — *Bestimmung.* Man löst einige Centigramme des zu untersuchenden Präparates im 100 ml-Meßkolben in Wasser und füllt zur Marke auf. Zur Bestimmung werden 10 ml der Lösung (die nicht mehr als 0,001 g Hydrazid enthalten sollen) mit 10 ml ammoniakalischer Silbersalzlösung zusammengegeben und kräftig durchgeschüttelt, um eine gleichmäßige Verteilung des sich ausscheidenden metallischen Silbers zu erzielen. Die Fällung wird durch Erwärmen auf 50° C (Wasserbad) vervollständigt. Nach 15 min wird filtriert und das unverbrauchte Silbersalz im Filtrat durch Titration mit 0,01 n NH₄SCN-Lösung und Eisen(III)-salz als Indicator bestimmt.

Zur *Bestimmung von INH* in biologischen Flüssigkeiten wurde von S. AOKI, I. TERAJ und K. MORI⁴ eine colorimetrische Bestimmungsmethode unter Verwendung

¹ J. Pharmacy Pharmacol. 5, 117—118 (1953). Glaxo Lab. Ltd.

² Naturwissenschaften 39, 570—571 (1952). Univ. Freiburg i. Br.

³ Rev. Asoc. bioquím. argent. 17, 324—326 (1952). Inst. Quím. Anal., Fac. Ci. Méd., Buenos Aires.

⁴ Iryo (Tokyo) 6, 725—727 (1952). Nach engl. Zus.fass. ref. [Japanisch]. Nation Hospital, Yamanaka (Japan).

von Salicylaldehyd und Eisen(III)-chlorid ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Plasma und Harn werden nach J. M. K. KELLY und R. B. POET¹ vorbehandelt. Dann gibt man 5 ml einer sauren Lösung, die etwa 1–200 µg INH enthält (wenn weniger als 5 ml vorhanden sind, wird auf 5 ml mit 0,1 n Salzsäure aufgefüllt), in ein graduiertes Meßgefäß von 15 ml Inhalt. Man fügt 0,5 ml einer 6 n Salzsäure, 1 ml absoluten Alkohol, 0,1 ml einer alkoholischen 10%igen Salicylaldehydlösung und 1 ml einer 3%igen Eisen-(III)-chloridlösung hinzu und mischt durch. Man liest die Färbung bei 430–570 mµ in einem elektrischen Colorimeter unter Benutzung einer 1 cm-Zelle gegen reine 0,1 n Salzsäure ab.

E. BAERTICH.

H. OZAWA und A. KIYOMOTO² berichten, daß man Isonicotinsäurehydrazid in Blut und in Blutpräparaten nach Zusatz von Phosphormolybdänsäure durch Bildung von Molybdänblau colorimetrisch bestimmen kann. Vitamin C und Harnstoff müssen vor der Bestimmung entfernt werden.

K. HINSBERG.

Die neue colorimetrische Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) in Harn und Blut von B. BRETTON³ beruht auf der Messung der Orangefärbung, die diese Verbindung mit Natrium-β-1,2-Naphthochinon-4-sulfonat in alkalischer Lösung liefert. Die Färbungen, die das Reagens mit Aminosäuren (FOLIN), Nicotinsäure- und Isonicotinsäureamid, p-Aminosalicylsäure, p-Aminobenzoesäure und Sulfamiden gibt, sind viel weniger intensiv als solche, die mit äquimolekularen INH-Mengen unter gleichen Bedingungen auftreten. — *Bestimmung in Liquor und Harn.* Man versetzt 10 ml einer geeigneten Verdünnung der betreffenden Flüssigkeiten (etwa 1:10) mit 0,25 ml einer 10%igen Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat und dann mit 0,20 ml einer 0,20%igen Lösung des Reagens. Nach genau 1 min fügt man 0,20 ml einer 0,50%igen Hydrazinhydrochloridlösung zu, um den Naphthochinonüberschuß zu blockieren und photometriert bei etwa 500 mµ gegen eine gleichartig behandelte Vergleichslösung von Liquor bzw. Harn vor Verabreichung des INH-Präparates. Mit wäßrigen INH-Lösungen stellt man für den Bereich von 10–50 µg/ml eine Eichkurve auf. Ist es nicht möglich, Liquor oder Harn vor der INH-Behandlung als Blindprobe zu verwenden, so läßt man die gleichen Mengen der Reagenzien mehr als 3 min miteinander reagieren und fügt dann die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu. Zeigt sich bei Harn während seiner Vorbereitung eine Trübung, so versetzt man 5 ml dieses Harns mit etwa 0,10 ml 20%iger Natronlauge, filtriert und behandelt das Filtrat wie beschrieben. — *Bei der Bestimmung im Blut* sind Fehler bis zu 25% möglich. 3 ml Blutserum werden mit 5 ml destilliertem Wasser verdünnt und mit 2 ml der Natriumcarbonat- und mit 0,20 ml Reagenslösung versetzt. Man colorimetriert sofort gegen eine Blindprobe, die aus Serum vor der INH-Behandlung bereitet wird. Die Eichkurve wird mit Serum aufgestellt, dem 1–5 µg INH/ml zugefügt werden.

A. KIRSCHBAUM⁴ gründet ein colorimetrisches Verfahren zur INH-Bestimmung auf die Hydrazinreaktion mit Pikrylchlorid, die von L. M. KULLBERG und A. L. ČERKESOV⁵ zur Bestimmung von Hydrazin empfohlen wurde. Nicotinsäure und Isonicotinsäure geben mit dem Reagens keine Färbung. Dagegen zeigt Nicotinsäureamid ein ähnliches Verhalten wie INH, es beeinträchtigt also dessen Bestimmung sehr. Man kann mit Hilfe der Reaktion noch 1 µg/ml INH quantitativ bestimmen, 0,5 µg/ml qualitativ nachweisen. Für den Tüpfelnachweis auf Papier eignet sich die

¹ Amer. Rev. Tubercul. **65**, 485 (1952).

² J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1059–1060 (1952), (nach engl. Zus.fass. ref.) [Japanisch]. Gohei Tanabe Co., Ltd., Tokyo (Japan).

³ Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **28**, 939–942 (1952). Univ. Florenz (Italien).

⁴ Pharmac. Acta. Helvetiae **27**, 229–233 (1952).

⁵ Ž. anal. Chim. **6**, 364 (1951); vgl. diese Z. **136**, 439 (1952).

Reaktion nicht. — *Ausführung.* Man füllt 0,1–5 ml der alkoholischen INH-Lösung mit Alkohol auf 5 ml auf, fügt 4 ml Pufferlösung (siehe unten) und nach Verschwinden der entstandenen Trübung 1 ml 1%ige alkoholische Pikrylchloridlösung (frisch bereitet) zu. Die gelbbraune bis rotbraune Färbung erreicht bei Raumtemperatur nach 45 min, beim Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbad von 85° C nach 15 min ihr Maximum. Man mißt die Farbintensität mit Blaugrünfilter gegen eine Blindlösung mit den Reagenzien. Für das Arbeiten bei Raumtemperatur und in der Hitze sind besondere Eichkurven im Bereich 1–10 µg/ml INH aufzustellen. — Tabletten mit 50 mg Hydrazid versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml Wasser und füllt nach ihrem Zerfall unter Schütteln mit Alkohol bis zur Marke auf. Nach dem Absetzen entnimmt man 1 ml der klaren Lösung und verdünnt im Meßkolben mit Alkohol auf 100 ml. 5 ml dieser Lösung werden wie angegeben weiter behandelt. — *Die Pufferlösung* (pH 7) stellt man her durch Vermischen von 61 ml einer Lösung von 9,078 g KH_2PO_4 im Liter mit 39 ml einer Lösung von 11,876 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Liter Wasser.

Die Kontrolle von pharmazeutischen Präparaten, die INH enthalten, bauen A. CALO, A. MARIANI und O. MARIANI-MARELLI¹ auf einer UV-spektrophotometrischen und einer colorimetrischen Methode auf. — *UV-Spektrophotometrie.* Die Lösung des Hydrazids in 0,1 n Salzsäure zeigt bei 266 mµ ein Maximum, bei 236 mµ ein Minimum. Der Kurvenverlauf ist für den Pyridinkern charakteristisch.

Für die reine Verbindung beträgt $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ max. = 376. Das BEERSche Gesetz wird bis 20 µg/ml erfüllt. Das Hydrazid kann danach bestimmt werden, wenn nicht bei 266 mµ absorbierende Substanzen vorhanden sind. Das Verhältnis der Extinktionen im Maximum und Minimum ist charakteristisch und hat den Wert 0,50. Präparate verschiedener Herkunft weisen jedoch beträchtliche Abweichungen auf, die aber durch Umkristallisieren aus absolutem Äthanol verschwinden. Sie sind auf die Gegenwart freier Isonicotinsäure zurückzuführen, deren Absorptionskurve der des Hydrazids ähnlich verläuft. Das Maximum befindet sich bei 270, das Minimum bei 238 mµ. $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ max = 348. Der Verhältniswert R beträgt für die Isonicotinsäure 0,255. — *Colorimetrie.* Sie beruht auf der Reaktion des durch 1 : 1 verdünnte Salzsäure (0,5 ml auf 3 ml Hydrazidlösung) hydrolytisch innerhalb 1½ Std abgespaltenen Hydrazins mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die so erhaltene Färbung gibt ein Absorptionsmaximum bei 458 mµ. Das BEERSche Gesetz ist bis 25 µg Hydrazid gültig. Die leichte Gelbfärbung des Reagenses ist zu berücksichtigen. Arbeitet man mit Filtern, also nicht mit monochromatischer Strahlung, so ist die Proportionalität oberhalb 15 µg Hydrazid nicht mehr gewahrt. Über die Anwendung der Methode auf biologische Flüssigkeiten soll später berichtet werden.

H. FREYTAG.

Zum Nachweis von Lobelin in Drogen eignet sich nach A. RINGER² die Identifizierung des beim Erhitzen mit Natronlauge aus Lobelin abgespaltenen Acetophenons mit m-Dinitrobenzol. Ausführung: 0,5 g Droge werden mit 5 ml Wasser und einigen Tropfen Natronlauge destilliert. 1–2 ml Destillat werden mit 20–30 Tropfen Natronlauge und einigen Tropfen Reagens (0,8 g m-Dinitrobenzol in 50 ml 96%igem Alkohol) versetzt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Rotfärbung zeigt Acetophenon an; bei sehr geringem Lobelingegehalt entsteht nur eine Rosafärbung.

H. SPERLICH.

Über die Bestimmung kleiner Mengen von Alkaloiden (Atropinsulfat und Scopolaminhydrobromid) in Salben mit Hilfe der Infrarotanalyse berichtet W. H.

¹ J. Pharmac. Belgique, N. S. 7, 377–385 (1952). Ist. sup. Sanità, Rom.

² Pharmazie 8, 220–221 (1953). Mühlhausen/Thür.

WASHBURN¹. *Arbeitsweise. 1. Bestimmung von Atropinsulfat.* Etwa 2 g 0,5%ige Salbe (genau gewogen) werden in 15 ml Äther gelöst und in einen Scheidetrichter übergeführt. Man wäscht 2 mal mit je 10 ml Äther nach und extrahiert die Ätherlösung 5 mal mit je 10 ml Wasser. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden mit 15%iger Ammoniaklösung alkalisch gemacht und 4 mal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Stickstoffstrom löst man den Rückstand in 5 ml 20%iger Schwefelsäure, erhitzt auf dem Dampfbad und gibt die Lösung in einen Scheidetrichter. Man spült 3 mal mit je 10 ml 1%iger Schwefelsäure nach und wäscht die vereinigten Lösungen mit 20 ml und 3 mal mit 10 ml Chloroform aus. Dann extrahiert man die mit 15%iger Ammoniaklösung alkalisierte wäßrige Phase 4 mal mit je 10 ml Chloroform, filtriert die vereinigten Chloroformauszüge durch Watte und destilliert das Chloroform im Stickstoffstrom ab. Der Rückstand wird 1 Std im Vakuumexsiccator getrocknet und dann in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man mißt die Extinktion bei $8,56 \mu$ in einer verschlossenen 0,5 mm-Natriumchloridzelle. Zur qualitativen Identifizierung des Atropins nimmt man die Absorptionskurve dieser Lösung zwischen 8 und 9μ auf. — 2. *Bestimmung von Scopolaminhydrobromid.* Etwa 3 g 0,2%iger Salbe (genau gewogen) werden in 20 ml Äther gelöst. Der wie bei 1. bereitete wäßrige Auszug wird mit 1 n Natronlauge alkalisiert und 4 mal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten Chloroformextrakte mit 10 ml 0,05 n Natronlauge destilliert man das Chloroform im Stickstoffstrom ab, trocknet den Rückstand 1 Std im Vakuumexsiccator und löst ihn in 1 ml Tetrachlorkohlenstoff. Dann mißt man die Extinktion bei $11,21 \mu$ in einer 0,5 mm-Zelle. Zur qualitativen Identifizierung des Scopolamins nimmt man die Absorptionskurve zwischen 11 und 12μ auf. H. SPERLICH.

Zur Abtrennung von Spartein von anderen Alkaloiden kann man nach S. SIMON² sich des Kobaltrhodanids bedienen, das das Alkaloid quantitativ ausfällt. Etwa 200 mg Spartein, in 30–40 ml Wasser gelöst, versetzt man mit ungefähr 40 ml Reagenslösung, die 15% Ammoniumrhodanid und 2% Kobaltnitrat enthält. Man erwärmt 15 min auf dem kochenden Wasserbad, läßt die Fällung 4 Std stehen und filtriert dann den aus blauen, glänzenden kristallinen Blättchen bestehenden Niederschlag in ein Sinterglasfilter G 4. Da die Verbindung durch Wasser oder Alkohol zersetzt wird, wäscht man dreimal mit je 10 ml Reagenslösung. Im Filtrat sind gegebenenfalls andere Alkaloide enthalten, die nach dem Alkalisieren in geeigneter Weise extrahiert werden können. Den Niederschlag löst man in 40%iger Salzsäure unter Erwärmen, alkalisiert die Lösung und schüttelt sie viermal mit 20 bis 25 ml Äther aus. Die ätherische Sparteinlösung trocknet man mit Natriumsulfat, versetzt mit gemessener überschüssiger Menge 0,1 n Schwefelsäure, verdampft den Äther und titriert den Säureüberschuß stufenweise gegen Dimethylgelb und Phenolphthalein zurück. Dadurch wird die Anwesenheit von Spartein einwandfrei sichergestellt. Die Genauigkeit der Methode, die lediglich eine Kombination an sich bekannter Reaktionen ist, beträgt 3%. In Gegenwart von *Morphin*, *Codein*, *Dionin*, *Eucodal*, *Ephedrin*, *Coffein* werden 96–102% von eingesetztem Spartein wiedergefunden. Da *Pyramidon* und *Papaverin* ähnliche Niederschläge mit dem Reagens geben, so läßt sich von ihnen das Spartein nicht trennen. H. FREYTAG.

Die analytischen Reaktionen einiger synthetischer Curarepräparate wurden von Frau SIMON-DORLET³ untersucht. Die Präparate sind entweder Salze mit

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 602–605 (1952). Abbott Lab., North Chicago, Ill. (USA).

² J. Pharmac. Belgique, N. S., **7**, 445–447 (1952). Lab. National Codex.

³ J. Pharmac. Belgique, N. S., **8**, 146–155 (1953). Freie Univ. Brüssel.

2 Trimethylammoniumgruppen, die durch CH_2 -Ketten verschiedener Länge miteinander verbunden sind, oder es sind Ätheroxyde von Polyphenolen und Aminoalkoholen, die ebenfalls mit quaternären Ammoniumgruppen verbunden sind. Alle diese Stoffe, die als Ersatz für *d-Tubocurarin* vorgeschlagen wurden, geben mit Pikrinsäure, Flaviansäure (2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure), REINECKE-Salz, Pikrolonsäure, zum Teil auch mit Methylorange charakteristische Mikrokristallfällungen, von welchen besonders die Pikrate durch Bestimmung der Schmelzpunkte und der Lichtbrechungsindizes näher identifiziert werden können. In der Originalarbeit sind Mikrophotographien einzelner typischer Kristallfällungen enthalten. Die Reaktionen ermöglichen auch die Feststellung kleiner Mengen der synthetischen Produkte neben *d-Tubocurarin*. — Zur quantitativen Bestimmung der synthetischen Verbindungen versetzt man die Lösung von 50 mg Probe in 20 ml Wasser mit 2,5 g NaCl (das die Abscheidung der Jodverbindung begünstigt), 5 ml 25% iger Schwefelsäure und nach vollkommener Lösung mit 25 ml 0,1 n Jodlösung. Hierauf füllt man auf 50 ml auf, filtriert nach 10 min langem Stehen im Dunkeln durch einen Glasfältertiegel und titriert den Jodüberschuß im Filtrat mit 0,1 n Thiosulfatlösung. 1 Mol Syneurin oder 1 Mol Penthonium verbraucht 12 Atome Jod, 1 Mol Flaxedil 18 Atome Jod.

A. KURTENACKER.

Über die Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes in *Radix* und *Tinctura Ipecacuanhae* nach den Vorschriften der Niederl. Pharmacopöe V und der Pharmacopoea Helvetica V stellten C. G. VAN ARKEL und M. MELJST¹ vergleichende Untersuchungen an, die ergaben, daß beide Vorschriften unbefriedigende Resultate liefern. Deshalb schlagen Verf. die folgenden, etwas abgeänderten Arbeitsweisen vor. — 1. *Radix Ipecacuanhae*. Man schüttelt 7,5 g fein zerteilte (auf B_{10} gebrachte) Wurzel 1 Std lang mit 75 g Äther unter Zufügen von 5 ml 10% iger Ammoniaklösung, setzt 5 ml Wasser zu und schüttelt nochmal kräftig. Der ätherische Extrakt, von dem 10 ml 1 g Einwaage entsprechen, wird in einen gewogenen Kolben filtriert. Man verdampft den Äther, zum Schluß durch Einblasen eines Luftstroms, löst den Rückstand unter Erwärmen in 5 ml Alkohol, versetzt die Lösung mit 20 ml frisch ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser, fügt 10 Tropfen Mischindicator (8 Tr. Methylrot- und 2 Tr. Methylenblaulösung 1:1000) zu und titriert mit 0,1 n Salzsäure zum Farbumschlag. 1 ml n Salzsäure entspricht 0,238 g Alkaloid. — 2. *Tinctura Ipecacuanhae*. Man dampft die Einwaage von 25 g der Tinktur in einem 150 ml-Kolben auf 5 g ein, fügt 75 g Äther und 3 ml Ammoniaklösung zu und schüttelt 5 min. Nach Zusatz von 2 g Tragant wird nochmals kräftig geschüttelt und dann so viel als möglich von der ätherischen Lösung (3 g entsprechen 1 g Tinktur) in einen gewogenen Kolben abfiltriert. Hierauf destilliert man das Lösungsmittel ab und verfährt weiter wie oben angegeben. Für die Titration empfiehlt sich der Gebrauch einer Mikrobürette. — *Radix Ipec.* soll 1,9 — 2,1%, *Tinctura Ipec.* 0,19 bis 0,21% Alkaloide enthalten.

A. KURTENACKER.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur. W. KLÖNE: *Laboratoriumsdiagnose menschlicher Virus- und Rickettsieninfektionen*. VII, 161 Seiten mit 10 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953. Preis DM 16,80.

In einer Zeit, da die Frage nach der Verbreitung gewisser Viren von besonderem Interesse ist, mag es angezeigt sein, das Erscheinen dieses Buches auch in dieser Zeitschrift anzukündigen, da es über den Kreis der interessierten Mediziner hinaus Verbreitung finden wird. In kurzen, klaren Darstellungen werden die mit einfachen

¹ Pharmac. Weekbl. 87, 892—895 (1952) [Holländisch]. Univ. Amsterdam.

Mitteln durchzuführenden Verfahren besprochen. Zunächst werden in einem allgemeinen Abschnitt die Färbung von Elementarkörperchen und cellulären Einschlüssen, die Züchtung der Viren und Rickettsien, die serologisch-immunologischen Methoden sowie zahlreiche sonstige Maßnahmen wie die Zerkleinerung des virus-haltigen Gewebes, Reinigen von Glasgeräten, Tierhaltung und Tier-Infektionstechnik usw. mitgeteilt. Dann wird in einem speziellen Teil der Nachweis der einzelnen menschlichen Virus- und Rickettsieninfektionen erörtert. Ausführliche Literaturhinweise ermöglichen die Heranziehung der Originalarbeiten. Das Buch entspricht daher dem Wunsch vieler Interessenten nach einer knapp zusammenfassenden Darstellung über die laboratoriumsmäßigen Untersuchungen auf diesem Gebiet.

A. GEHRING.

Eine Übersicht über die Methoden der klinischen Chemie gibt R. M. ARCHIBALD¹. In dieser ersten Übersicht über dieses Gebiet wurde vom Verf. nicht ein vollständiger Überblick über die zur Zeit verfügbaren Methoden angestrebt, sondern es wurde mehr Wert darauf gelegt, die allgemeine Tendenz der Entwicklung der klinisch-chemischen Methoden zu zeigen. In einem größeren Abschnitt werden die klinischen Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Stoffe im Blut behandelt, daran schließt sich eine Besprechung verschiedener Funktionsteste und ein Ausblick auf die Entwicklung der Verfahren in der klinischen Chemie in den nächsten Jahren. 131 Literaturzitate.

BARBARA GRÜTTNER.

Die Bestimmung der quaternären Ammoniumverbindungen (Q.A.V.) einschließlich *Acetylcholin*, *Tetraäthylammonium* und *Hexamethonium* wird mit Rücksicht auf das pharmakologische Interesse von RUTH MITCHELL und B. B. CLARK² neu bearbeitet. Nach ihren Untersuchungen gelingt die Extraktion mit Äthylendichlorid (ÄDC) in Gegenwart von Phosphat-Ionen und Bromphenolblau. Die Reaktion wird durch keine tertiären Amine gestört, wie schon AUERBACH festgestellt hat. Die Autoren unterscheiden 2 Arbeitsvorschriften, eine allgemeine und eine modifizierte. Nach der allgemeinen Methode lassen sich alle *quaternären Ammoniumbasen* mit C-Ketten mit 4 oder mehr C-Atomen oder mit $C_6H_5(CH_2)$ -Gruppen oder Derivate davon erfassen. Diese Verbindungen werden als Gruppe 1 bezeichnet. Es gehört zu ihnen z. B. das *Methobromid von Procain*, *Banthin*, *N-Diäthylmethyläthanolaminbromidester von 2,2-Diphenylpentan-4-carbonsäure* oder *N-(2-Oäthyl)-N-methylpiperidiniumbromidester der 1-Benzoylcyclopropan-carbonsäure* oder *4-Benzoyl-4-carboxy-1,1-dimethylpiperidiniumbromid*. Als Farbreagens wird gebraucht 40 mg Bromphenolblau in 50 ml 30%iger K_2HPO_4 -Lösung. Der alkalische Puffer besteht entweder aus 0,8 m Boratlösung (pH 9) oder 20%iger Na_2CO_3 -Lösung. Das ÄDC enthält 11,2–3% Isoamylalkohol je nach der Konstitution der Ammoniumbasen. Es muß vor dem Gebrauch zuerst mit je $\frac{1}{5}$ Vol n NaOH-Lösung, dann mit n Salzsäure und schließlich 3 mal mit dest. Wasser gewaschen sein, desgleichen der Amylalkohol. Die Probe, die nicht mehr als 2 ml betragen soll, wird mit 1 ml alkalischer Pufferlösung, 1 ml Bromphenolblaulösung und 10 ml ÄDC 10–15 min geschüttelt, dann zentrifugiert, die obere Schicht vollständig abgesaugt und die ÄDC-Lösung bei 600 $\mu\mu$ gegen einen Blindversuch colorimetriert. Für jede Verbindung wird eine Eichkurve angelegt mit 2–50 $\mu\mu$ g der betreffenden Substanz, die genau dem BEERSchen Gesetz gehorcht und mit 100–20% wiedergefunden wird. — Für die Substanzen der Gruppe 1 wird das Serum oder Plasma mit dem gleichen Volumen 60%iger HPO_3 -Lösung gefällt, zentrifugiert und 3–4 ml der klaren überstehenden Lösung werden entweder mit 1,5 g $NaCO_3$ oder 0,2 g K_2HPO_4 alkalisiert

¹ Analyt. Chemistry **25**, 2–7 (1953). Rockefeller Inst. Med. Res., New York.

² Proc. Soc. exp. Biol. Med. **81**, 105–109 (1952). Tufts College Med. School, Boston, Mass. (USA).

und wie oben beschrieben mit $\text{ÄDC} + 3\%$ Isoamylalkohol extrahiert. Bei der Bestimmung von *Banthin* wird besser mit Natriumborat alkalisiert. Zur Bestimmung von *Acetylcholin* und *Hexamethonium* ist die Empfindlichkeit geringer. Für diese Stoffe sowie für *Tetramethylammonium*, *Neostigmin*, *d-Tubocarin* wird die modifizierte Arbeitsweise angewendet, bei welcher die verschiedenen Reagenzien in anderen Mengenverhältnissen zur Anwendung kommen. Die Bestimmung der *quaternären Ammoniumverbindungen im Harn* ist abhängig von seinem spezifischen Gewicht und von der Art der Base. Störende Substanzen konnten nicht entfernt werden. Es wird am besten mit festem Alkali alkalisiert und vorher mit Wasser verdünnt. Es werden einige Beispiele angegeben.

K. HINSBERG.

Für den Nachweis und die Bestimmung von Cholin und Acetylcholin übertrifft nach Untersuchungen von P. MARQUARD und G. VOGG¹ die Fällungsreaktion mit dem Kaliumreagens *Natriumtetraphenylborat* (*Kalignost*) alle anderen Fällungsreaktionen an Empfindlichkeit. Der Umstand, daß man auch in schwach essigsaurer Lösung arbeiten kann, in welcher die Verseifung der Cholinester hintangehalten wird, ist ein weiterer Vorteil gegenüber Dipikrylamin als Fällungsreagens. Mit *Kalignost* können in 1 ml Lösung weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ g Cholinchlorid oder weniger als $1,10^{-1}$ g Acetylcholin nachgewiesen werden. Zur quantitativen Bestimmung macht man die Lösung von 10–100 mg Cholin-, Acetylcholinchlorid oder des Gemisches beider in 50–100 ml Wasser eben essigsauer, läßt die Reagenslösung im Überschuß zutropfen, beläßt die Fällung 24 Std im Eisschrank, filtriert dann durch einen Filtertiegel A_1 oder A_2 , wäscht gründlich mit Wasser und wägt nach dem Trocknen bei 100°C als $\text{C}_3\text{H}_{14}\text{ON}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ bzw. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Kalium- und Ammoniumsalze sind vor der Bestimmung zu entfernen, betainartige Verbindungen, Eiweiß und Aminosäuren stören nicht. — Die Feststellung des im Niederschlag etwa vorhandenen Acetylcholins ist auf 2 Arten möglich. Im *Ultrarotspektrum* ist Acetylcholin durch eine intensive Bande bei $5,7-5,8 \mu$ gekennzeichnet. Zur Prüfung löst man den Niederschlag in Acetonitril. 1 Teil Acetylcholin kann noch neben 100 Teilen Cholin quantitativ bestimmt werden. Der Nachweis gelingt noch in der Verdünnung $1:5 \cdot 10^5$. Zum üblichen *biologischen Nachweis* löst man den Niederschlag in Acetonwasser (1:1), zerlegt den Komplex mit Quecksilber(II)-chlorid und Natriumchlorid, filtriert vom abgeschiedenen Phenylquecksilber ab und verwendet das klare Filtrat.

K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Eiweiß im Liquor cerebrospinalis und im Harn wird von A. KETOMAA und R. RUOSTEENOJA² als Indicator *Tetrabromphenolphthaleinäthylester* vorgeschlagen. M. ISHIDATE und T. SAKAGUCHI³ fanden diesen Indicator unter 27 untersuchten Indicatoren als denjenigen, der am empfindlichsten gegen Eiweiß ist. Auch unter 14 weiteren Indicatoren, die KETOMAA und RUOSTEENOJA prüften, fand sich kein eiweißempfindlicherer Stoff. Die Extinktion wird unterhalb $\text{pH } 4,5$ (eingestellt durch Acetatpuffer von $\text{pH } 3,4$) bei $610 \text{ m}\mu$ gemessen und ist bei einem Eiweißgehalt zwischen $20-100 \mu\text{g}^\circ\text{o}$ proportional dem Gehalt. Für $100 \text{ mg}^\circ\text{o}$ Eiweiß findet man ungefähr eine Extinktion von 0,65. Zur Untersuchung von Liquor ist der Indicator $0,05^\circ\text{o}$ in Äthylalkohol, für Harn $0,1^\circ\text{o}$ in ig . Man verdünnt 0,5 ml Liquor mit 9,5 ml Wasser, gibt 1 ml Pufferlösung und 1 ml Indicatorlösung zu und mißt zwischen 10–30 min. Von Harn nimmt man 10 ml, der mit Wasser 100fach verdünnt wird, 1 ml Puffer und 1 ml Indicator. Die Übereinstimmung mit der

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **291**, 143–147 (1952). Univ. Freiburg i. Br.

² Ann. Med. exp. Biol. fenn. **30**, 249–253 (1952). Dep. Med. Chem., Univ. Helsinki (Finnland).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 163 (1941).

KJELDAHL-Mikromethode und der Biuretmethode¹ ist sehr gut. Es wird auch gezeigt, daß verschiedene Eiweißkörper dieselben Extinktionen je mg ergeben. Nach M. ISHIDATE, S. OKANO und Y. KUWADA¹, welche das gleiche Verfahren empfehlen, kann noch 1 μ g Eiweiß/ml bestimmt werden.

J. HINSBERG.

Die Bestimmung der Milchsäure in konzentriertem Getreideweichwasser (50 bis 55% TS), wie es bei der Stärkefabrikation anfällt, wird nach R. J. SMITH² am besten nach den Angaben von T. E. FRIEDEMANN und J. B. GRAESER³ durchgeführt. — *Ausführung.* 2 g Weichwasser werden mit destilliertem Wasser auf 200 ml verdünnt. Davon sind 25 ml in einem 200 ml-Zentrifugenglas mit 8 ml 20%iger Kupfersulfatlösung und 8 ml 20%iger Calciumhydroxydaufschlammung zu versetzen und mit dest. Wasser auf 200 ml aufzufüllen. Nach 1 min langem Schütteln wird 5 min zentrifugiert (2000 Umdreh./min). 20 ml der klaren überstehenden Flüssigkeit, die nicht mehr als 5 mg Milchsäure enthalten sollen, werden nach T. E. FRIEDEMANN und J. B. GRAESER in einer besonderen Apparatur oxydiert, destilliert und titriert⁴.

J. KOCH.

Für die Bestimmung kleinster Milchsäuremengen in biologischem Material führt G. KOTTMAYER⁵ in Ergänzung zu seiner ersten Mitteilung⁶ einige methodische Einzelheiten an, die für eine exakte quantitative Bestimmung wichtig sind. An Hand von Tabellen wird gezeigt, daß 1. nur die Oxydation mit KMnO_4 bei Anwesenheit von Mangan(II)-sulfat quantitative Milchsäurewerte garantiert, 2. bei einer Vorlage von 150 μ g Milchsäure bei Durchströmen mit Stickstoff die geringsten Verluste (1,5—3 μ g) zu beobachten sind. Im Luftstrom beträgt der Fehler 7—15 μ g, bei Sauerstoff steigt er auf 15—21 μ g. Titrationsfehler lassen sich vermeiden, wenn in saurem Milieu die Hydrogensulfid- zur Jodlösung gegeben wird und nicht umgekehrt. Schließlich werden einige bei der Milchsäurebestimmung bewährte Enteiweißungsmethoden genannt.

J. KOCH.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Threonin und Serin, deren Bestimmung bis jetzt sehr zeitraubend war, wird von B. A. NEIDIG und W. C. HESS⁷ eine Modifikation des Verfahrens von M. W. REES⁸ empfohlen, das auf der Oxydation mit Perjodsäure beruht. Es entsteht dabei aus Threonin Acetaldehyd, der mit einem Luftstrom entfernt werden kann, während der aus Serin gebildete Formaldehyd nach Destillation bestimmt wird. Die Oxydation der Aminosäuren in Mengen von 20—100 μ g erfolgt durch 1 ml 5%ige Perjodsäurelösung nach Zusatz von 2 ml 0,2*N* Natronlauge und 15 ml Boratpuffer (pH 8,0). Die beiden Vorlagen enthalten je 5 ml 2%ige Natriumbisulfatlösung. Man saugt einen ziemlich raschen Luftstrom 1 Std lang durch das System, mischt dann die beiden Vorlagen, setzt 1 ml 4%ige

¹ J. Pharmac. Soc. Japan **72**, 982—984 (1952) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo.

² Analyt. Chemistry **25**, 505—507 (1953). Corn Products Refining Co., Argo, Ill. (USA.).

³ J. biol. Chemistry **100**, 281 (1933).

⁴ Vgl. auch J. KOCH und G. BRETHAUER, diese Z. **132**, 346 (1951); G. KOTTMAYER, Biochem. Z. **322**, 304 (1952); **324**, 160 (1953); vgl. diese Z. **137**, 309 (1952/53) und das folgende Referat.

⁵ Biochem. Z. **324**, 160—164 (1953). Med. Akademie der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen.

⁶ KOTTMAYER, G.: Biochem. Z. **322**, 304 (1952); vgl. diese Z. **137**, 309 (1952/53).

⁷ Analyt. Chemistry **24**, 1627—1628 (1952). School Med. and Dentist., Georgetown Univ. Washington.

⁸ Biochemic. J. **40**, 632 (1946).

Kupfersulfatlösung und 6 ml konzentrierte Schwefelsäure zu, wobei dauernd geschüttelt werden muß. Nach dem Abkühlen im Eisbad fügt man 0,2 ml 1,5%iges p-Oxydiphenyl in 0,5%iger NaOH-Lösung zu, hält $\frac{1}{2}$ Std bei 37° C, kocht noch 1,5 min im Wasserbad und photometriert nach dem Abkühlen bei 540 m μ . Ist nur sehr wenig Threonin vorhanden, genügt es, die erste Vorlage aufzuarbeiten. Der Rückstand des Oxydationsansatzes wird nach Reduktion des Perjodatüberschusses mit 10 ml 0,1 n Arsenitlösung mit Schwefelsäure (1:3) und Bromkresolgrün als Indicator sorgfältig bis zum Farbumschlag nach Gelb neutralisiert. Dann fügt man tropfenweise 0,1 n Arsenitlösung, die 2 g NaHCO₃ enthält, zu, bis die Lösung wieder grün wird, (pH 4,8) gibt noch 1 ml Arsenit im Überschuß zu und destilliert dann in eine Vorlage, die 10 ml 0,2%ige Natriumhydrogensulfatlösung enthält. Ist 40 ml Destillat übergegangen, so wird auf 50 ml aufgefüllt und gut gemischt. Ein aliquoter Teil, etwa 5 ml, der 2—10 μ g Serin entspricht, wird mit 4 ml konzentrierter Schwefelsäure gemischt, im Eisbad gekühlt, dann mit 0,1 ml 5%iger Chromotropsäurelösung versetzt und 30 min im Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wird ebenfalls bei 540 m μ colorimetriert. Zur Hydrolyse von Eiweißpräparaten erhitzt man etwa 100 mg Probe mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure 6 Std bei 120—125° C. Das Hydrolysat wird mit Natronlauge bis auf pH 3,4 neutralisiert, auf 50 ml aufgefüllt und 1 ml zur Bestimmung genommen. Die Genauigkeit wird für Threonin mit 5,9%, für Serin mit 7,7% angegeben. Eine große Zahl von Eiweißkörpern wurde untersucht; die Werte wurden in Übereinstimmung mit den Literaturangaben gefunden. K. HINSBERG.

Zur Cholesterinbestimmung in kleinsten Gewebsmengen verwenden D. J. CAVANAUGH und D. GLICK¹ etwa 30 m μ dicke Schnitte, die $\frac{1}{2}$ Std mit 40 μ l Alkohol-äther extrahiert werden. Man muß 30 sec heftig schütteln und kann nach der angegebenen Zeit zentrifugieren, was aber bei Verwendung von Nebennierenschnitten nicht notwendig erscheint. Von der überstehenden Flüssigkeit werden 12 μ l entnommen, zur Trockne eingedampft, in 20 μ l Aceton-Alkohol gelöst und mit 4 μ l Digitoninlösung (0,5% in 50%igem Alkohol) gefällt. Zur Gesamtcholesterinbestimmung wird ein Teil des Extraktes mit 0,5 μ l 50%iger Kalilauge 30 min bei 60° C verseift, dann mit Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und die Cholesterinfällung, wie oben beschrieben, durchgeführt. Das abzentrifugierte Cholesterindigitonid wird auf der Zentrifuge mit Äther gewaschen und die Farbe mit dem LIEBERMANN-BURCHARD-Reagens, welches bei 0° C eingestellt war, entwickelt und mit einem Standard verglichen. Zur Verwendung kommen kleine Glasröhrchen von 25 mm Länge und 0,2 ml Inhalt, die direkt zentrifugiert werden können und in einem Spezialofen erhitzt werden. K. HINSBERG.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Desoxycholsäure in Ochsen-galle verwenden C. R. SZALKOWSKI und W. J. MADER² die *Reaktion mit Salicylaldehyd*. Als Standardlösung verwenden sie 80 mg reine Desoxycholsäure in 100 ml 95%igem Alkohol, die nochmals 10mal verdünnt wird (5 ml = 0,4 mg). Entsprechende Lösungen der Proben werden eingedampft, bei 110° C sorgsam getrocknet, dann mit 3 ml einer trüben Lösung von 1 ml Salicylaldehyd in 35 ml verdünnter Schwefelsäure (100 ml Wasser, 200 ml konz. Schwefelsäure) 15 min bei 40° C erwärmt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 ml Eisessig versetzt. Nach dem Mischen wird die Farbe genau nach 5 min in einem Beckman-Spektrophotometer bei 680 m μ gemessen. Zur Bestimmung in der Galle wird 0,5—1 g Galle genau abgewogen, mit 25 ml Wasser und 25 ml 30%iger Natronlauge 6 Std gelinde am Rückfluß gekocht, dann neutralisiert man gegen Kongorotpapier und extrahiert 4mal mit je 50 ml Äther. Die Ätherextrakte werden auf 20 ml eingedampft, mit

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1839—1841 (1952). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

² Analyt. Chemistry **24**, 1602—1604 (1952). Merck Co. Inc. Rahway, N. J. (USA).

Alkohol auf 200 ml aufgenommen, davon nochmal 20 ml 5fach verdünnt und 4mal wie oben beschrieben verarbeitet. Die Extinktion von 0,3 mg Desoxycholsäure bei 680 $m\mu$ ist 0,440, von Lithocholsäure 0,01, von Apocholsäure 0,025 und von Cholesterin 0,010. Diese Säuren stören also die Bestimmung nur sehr wenig. Die Ausbeuten schwanken in der Regel zwischen 80–90%, in seltenen Fällen betragen sie nur 80–84%. In der Rindergalle finden die Autoren 9–15% Desoxycholsäure, bei Rindern in Stockholm oder der Tschechoslowakei waren die Werte wesentlich niedriger. Bei Kälbern und Lämmern schwankt der Wert von 1,1–1,5%.

E. L. PRATT und H. B. CORBITT¹ empfehlen zur *colorimetrischen Bestimmung von Desoxycholsäure in Gegenwart von anderen Gallensäuren* die Reaktion mit Vanillin (100 mg in 100 ml 85%iger Phosphorsäure). Die als Standard benutzte Desoxycholsäure (100 mg 0%) ist in Aceton gelöst, desgleichen sind es die unbekannten Proben. Man entnimmt 1 ml der Lösungen, verdampft das Aceton zuerst bei 70–80° C und trocknet dann vollständig bei 100° C in 10 min. Der Niederschlag wird mit aufgesetztem Stopfen in 10 ml Vanillinreagens gelöst, die Lösungen werden 20 min bei 70° C gehalten, dann innerhalb 30 min auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Extinktionen bei 545 und 465 $m\mu$ gemessen. Die Konzentrationen von Desoxycholsäure und Cholsäure errechnen sich nach folgenden Formeln:

$$\frac{\text{abs}_{545\text{ m}\mu}(K'_2) - \text{abs}_{465\text{ m}\mu}(K_2)}{K_1 K'_2 - K_2 K'_1} = \text{Konzentration von Desoxycholsäure.}$$

$$\frac{\text{abs}_{465\text{ m}\mu}(K_1) - \text{abs}_{545\text{ m}\mu}(K'_1)}{K_1 K'_2 - K_2 K'_1} = \text{Konzentration von Cholsäure.}$$

In diesen Formeln bedeuten K_1 Extinktion von 1 mg Standard-Desoxycholsäure bei 545 $m\mu$, K_2 dasselbe für Cholsäure, K'_1 Extinktion von 1 mg Standard-Desoxycholsäure bei 465 $m\mu$, K'_2 dasselbe für Cholsäure. K_2 wurde gefunden zu 0,474, K'_2 zu 1,509. Die Werte von K_1 und K'_1 müssen jeweils bestimmt werden. Bei der Untersuchung von 10 Proben roher Desoxycholsäure wurde gefunden, daß diese zu 80–94% aus Desoxycholsäure und 0,5–6% aus Cholsäure bestand. Bei künstlichen Gemischen wiedergefundene Mengen stimmten mit den theoretischen Werten, besonders für Desoxycholsäure, sehr gut überein. Bei Cholsäure schwankten die Werte bei absolutem Wert von 10–50 μg um 15–20%. Die andern Cholsäuren geben keine Farbe und stören deshalb nicht. Es ist auch nicht bekannt, ob sie mit Vanillin reagieren.

K. HINSBERG.

Bei der Bestimmung der Harncorticosteroide ist es erschwerend, daß durch die saure Hydrolyse ein Teil der Steroide zerstört wird, was daran erkannt werden kann, daß nach enzymatischer Hydrolyse mit β -Glucuronidase immer ein höherer Gehalt gefunden wird. J. K. NORBYN² findet nun, daß man in essigsaurer Lösung durch Natriumwismutat Steroide mit den Seitenketten an C17 zu 17-Ketosteroiden oxydieren kann, die gegen saure Hydrolyse wesentlich resistenter sind und mit einer der bekannten Reaktionen bestimmt werden können. Die Verwendung von Perjodsäure zu diesem Zweck wurde bereits von N. B. TALBOT und J. V. EITINGON³ vorgeschlagen. Für Harn verwendet der Verf. 10 ml Harn, 10 ml Eisessig und 2 g Natriumwismutat. Nach $\frac{1}{2}$ Std wird zentrifugiert, ein aliquoter Teil mit Wasser auf das doppelte verdünnt, hydrolysiert, die Ketosteroide werden

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1665–1667 (1952). Winthrop-Stearns Inc., Rensselaer, N. J. (USA).

² Nature (London) **170**, 1074–1075 (1952). Nether Edge Hospital, Sheffield.

³ J. biol. Chemistry **154**, 605 (1944).

extrahiert und bestimmt, wozu die Methode von I. J. DREKTER, A. HEISLER, G. R. SCISM, S. STERN, S. PEARSON und T. H. MCGAVACK¹ benutzt wird. Bei normalen Männern finden sie täglich 7,0—7,6 mg 17ketogene Steroide, bei einem rheumatischen Patienten nach Verabfolgung von 300 mg Cortison 125 mg in 24 Std neben 2,5 mg formaldehydogenen Steroiden. Über die Ausbeute verschiedener Steroide nach Oxydation wird kurz berichtet. Eine ausführlichere Mitteilung ist angekündigt.

K. HINSBERG.

Die getrennte Bestimmung von freien und gebundenen 17-Oxycorticosteroiden im Harn kann nach W. J. REDDY, D. JENKINS and G. W. THORN² durch getrennte Extraktion mit Butanol bzw. Chloroform durchgeführt werden. Von dem in der Kälte aufbewahrtem 24 Std-Harn nimmt man aliquote Teile von 5—20 ml, stellt mit 50%iger Schwefelsäure auf pH 1 ein und extrahiert 2 ml mit je dem halben Volumen n-Butanol, indem man mindestens 3 min schüttelt. Eine Emulsion wird durch Zentrifugieren beseitigt, die vereinigten Extrakte werden einmal mit 0,2 Vol 0,1 n Natronlauge und einmal mit 0,2 Vol 0,1 n Schwefelsäure gewaschen. Man schüttelt jeweils nur 1 min. Zur Bestimmung wird 1 ml Butanolextrakt (A-Reihe) bzw. Butanollösung als Leerwert oder Cortison als Standard mit 4 ml Phenylhydrazinreagens (65 mg des Hydrochlorids in 100 ml 62 Vol. % iger Schwefelsäure) versetzt. Eine zweite Versuchsreihe setzt man mit 62% iger Schwefelsäure ohne Phenylhydrazin an (B-Reihe). Die Proben bleiben genau 20 min bei 60° C stehen, dann wird 10 min im Wasser gekühlt und die Extinktion bei 410 m μ gemessen. Die Extinktion der A-Reihe jeweils vermindert um die Extinktion der B-Reihe ergibt den korrigierten Extinktionswert sowohl für die Probe als auch für den Standard- und den Leerwert. Hieraus wird die *Gesamtmenge der Corticosteroide* unter Berücksichtigung der Harnmenge berechnet. — *Das freie Corticosteroid* wird aus dem bis pH 1 angesäuerten Harn 2mal mit 10 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte werden nacheinander mit 0,1 n NaOH-Lösung, 0,01 n Schwefelsäure und destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die Extrakte werden dann über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet, filtriert, in 2 gleichen Teilen zur Trockne eingedampft und in je 1 ml Butanol aufgenommen. Ihre Bestimmung erfolgt wie oben. Die *gebundenen Corticosteroide* werden dem chloroform-extrahierten Harn mit Butanol entzogen. Für die Chloroformextraktion schwanken die Ausbeuten zwischen 96—106%, für die Butanolextraktion zwischen 88—110%. Die gefundenen Werte unterscheiden sich zum Teil sehr wesentlich von denen, wenn nach der Formaldehydmethode und der β -Glucuronidasehydrolyse gearbeitet wird. Es werden durchweg mehr als nach der beschriebenen Methode gefunden und auch das Verhältnis von freiem zu gebundenem Corticosteroid ist nicht immer gleich. Mit der beschriebenen Methode werden bei Männern 0—0,79 mg/Tag freies 17-Corticosteroid und 2,9—12 gebundene Corticosteroide gefunden. Die Mittelwerte sind 0,34 bzw. 5,8. Bei Frauen sind die Werte für freies Hormon 0—0,77, für gebundenes 1,1—8,6, Mittelwerte 0,31 bzw. 3,8 mg/Tag. Bei ADDISONschen Erkrankungen sind die Werte wesentlich vermindert. Bei CUSHING-Syndrom sind besonders die gebundenen Steroide erhöht. Über weitere Diagramme bezüglich pathologischer Werte ist im Original nachzulesen.

K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Pregnan diol schlagen M. und G. DELAVILLE und A. GALLI³ ein neues Prinzip vor. Die beiden Hydroxylgruppen des Pregnan diols wer-

¹ J. Clin. Endocrinol. 12, 55 (1952).

² Metabolism 1, 511—527 (1952). Harvard Med. School and Peter Bent Brigham Hosp., Boston, Mass. (USA).

³ Ann. pharmac. franç. 10, 492—497 (1952). École pratique des Hautes-Études und Lab. central de Biologie du Centre psychiatrique Sainte-Anne, Paris.

den durch eine gesättigte Lösung von Kaliumdichromat in reiner Essigsäure bei Zimmertemperatur zu Ketongruppen oxydiert und anschließend nach W. ZIMMERMANN¹ bestimmt. Der Harn wird wie üblich verseift, mit Toluol extrahiert, das Toluol verdampft und der Rückstand in 1 ml Oxydationsreagens gelöst. Nach 45 min verdünnt man mit 20 ml Wasser, extrahiert 3 mal mit je 2,5 ml Chloroform, verdampft das Chloroform und löst den Rückstand im ZIMMERMANN-Reagens. Die Farbe entwickelt sich innerhalb 90 min bei 0° C und ist bei dieser Temperatur rosa-violett. Sie wird bei 535 m μ gemessen und ist genau proportional der Pregnandiolmenge. Ein kleiner Leerwert muß abgezogen werden.

K. HINSBERG.

Zur Gesamtbilirubinbestimmung im Serum greift J. J. QUIGLEY² auf die übliche Diazoreaktion zurück. Zur Beschleunigung der Kupplungsreaktion dient eine Lösung von 5 g Natriumbenzoat in 200 ml Wasser gemischt mit 5 g Harnstoff in 200 ml Wasser, aufgefüllt auf 1000 ml. Standardlösung ist eine Chloroformlösung von 10 mg% Bilirubin, die 5fach verdünnt wird. Hiervon werden 0,5–5 ml bei 80–90° C eingedampft, dann der Rückstand in 1 ml 0,75%iger Natriumcarbonatlösung gelöst und je 1 ml Sammel-Serum zugesetzt. Dann versetzt man mit 1 ml Diazoreagens und 7 ml Benzoat-Harnstofflösung und mißt nach 10–15 min bei 530 m μ im Coleman-Spektrophotometer. Die Zusatzversuche zeigen, daß die Werte sehr genau sind und eine geringe Schwankungsbreite haben. Die Methode ist sehr einfach auszuführen.

K. HINSBERG.

Über die colorimetrische Bestimmung des Wuchsstoffes Indol-3-essigsäure in pflanzlichem Material berichten H. LINSER und F. MASCHER³. Die Bestimmung des auf chromatographischem Wege isolierten Wuchsstoffes wird von den Verf. nach einer von S. A. GORDON und R. P. WEBER⁴ beschriebenen Methode durchgeführt. — *Ausführung.* Das zerkleinerte frische Pflanzenmaterial wird mit etwa der 3fachen Menge 96%igem Alkohol verrieben und anschließend 24 Std im Soxhletapparat extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes auf ein Volumen von 50 ml *chromatographiert man an Aluminiumoxyd*. Danach eluiert man mit 0,5 n Natronlauge, neutralisiert das alkalische Eluat mit 0,5 n Salzsäure und trennt von ausgeflocktem Aluminiumhydroxyd durch Zentrifugieren. Das klare Eluat dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein, extrahiert den vorher pulverisierten Rückstand mit 96%igem Alkohol und verdünnt die Lösung mit Alkohol im 25 ml-Meßkolben zur Marke. 12,5 ml dieser Lösung verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und löst den Rückstand in 5 ml 96%igem Alkohol. 1,5 ml davon versetzt man mit 3 ml einer Mischung aus 50 ml 35%iger Perchlorsäure mit 1 ml 0,5 m Eisen(III)-chloridlösung. Nach 25–30 min Stehen *im Dunkeln* wird die Extinktion in 1 cm-Küvette bei 530 m μ gemessen und der Indol-3-essigsäuregehalt an einer mit 1–60 μ g/ml Indol-3-essigsäure aufgestellten Eichkurve abgelesen. Während Tryptophan und Indol-3-propionsäure nicht stören, reagieren dagegen stark Indol, Skatol und Indol-3-buttersäure.

B. SCHÜHLEIN.

Zum Nachweis von Histamin und anderen biogenen Aminen eignet sich nach L. ZEIDLER⁵ *Tetraphenylbornatrium* („Kalignost“), das mit diesen Verbindungen schwer lösliche Komplexe bildet. Das Fällungsmittel muß stets frisch in Wasser

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **233**, 257 (1935); **245**, 47. — Vitamine u. Hormone **3**, 124 (1944); **4**, 237 (1944).

² Analyt. Chemistry **24**, 1859–1860 (1952). New York State Dept. of Health, Albany, N. Y. (USA).

³ Planta (Berlin) **41**, 567–588 (1953). Österr. Stickstoffwerke A. G.

⁴ Plant Physiol. **26**, 192 (1951).

⁵ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. Z. **291**, 177–178 (1952). Univ. Würzburg.

gelöst und bei neutraler oder schwach saurer Reaktion verwendet werden, da sich bei stärker saurer Reaktion der schwer lösliche Tetraphenylborkomplex (Löslichkeit 0,1%) selbst abscheidet. Zur Isolierung der Amine aus den Tetraphenylborkomplexen werden diese mit konzentrierter Mineralsäure angesäuert, wonach sich das Reagens mit Äther ausschütteln läßt. Durch Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum können dann die reinen Hydrochloride der Amine gewonnen werden. Will man kleine Mengen der Basen quantitativ bestimmen und hat man nur mit einer Verunreinigung durch Kalium zu rechnen, so genügt Lösen des mit Wasser gewaschenen Niederschlags in Aceton und Bestimmung des N-Gehalts dieser Lösung.

H. SPERLICH.

Eine Methode zur Mikrobestimmung der Desoxyribonucleinsäure (DNS) entwickelt G. CERIOTTI¹ auf Grund der von DISCHE² im Jahre 1929 gefundenen Indolreaktion. Das Reagens besteht aus einer 0,04%igen Indollösung in destilliertem Wasser, die bei Aufbewahrung im Kühlschrank vollkommen beständig ist. Die Standardlösung von DNS enthält 2,5–15 $\mu\text{g/ml}$. Zur Ausführung nimmt man 2 ml der zu untersuchenden Lösung, 1 ml Indollösung und 1 ml konzentrierte Salzsäure, erhitzt 10 min im kochenden Wasserbad, kühlt unter der Wasserleitung ab und extrahiert dreimal mit je 4 ml Chloroform. Dieses muß vorher gereinigt sein, indem man es mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausschüttelt, über Chlorcalcium trocknet und endlich destilliert ($Sp. = 61^\circ \text{C}$). Durch das Chloroform werden Verunreinigungen extrahiert. Die gelbe wäßrige Lösung wird bei 490 $m\mu$ (Absorptionsmaximum) gegen eine Blindlösung gemessen. Das BEERSche Gesetz ist im Bereich 2,5–15 $\mu\text{g/ml}$ erfüllt. Die Eichkurve geht aber nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Ordinate bei der optischen Dichte 0,01. Für je 1 $\mu\text{g P/ml}$ in der Probe ergibt sich eine Extinktion von 0,228 bei 490 $m\mu$. Die Spezifität der Reaktion ist gut. Am meisten stört freie Arabinose. Die mit anderen störenden Substanzen entstehenden Farben werden zum größten Teil mit Chloroform extrahiert. Pentosenucleinsäure und Ribose im 10fachen Überschuß stören nicht. Wie schon DISCHE² gefunden hat, beruht die gemessene Reaktion auf dem Zuckeranteil von DNS. Wahrscheinlich reagieren aber nur solche Zucker, die mit Purin verbunden sind. β -Methylindol und Diskatol erzeugen eine rosa Farbe, Isatin, Tryptophan oder Aminosäuren geben keine Farbe. Zusatz von Kupfer ändert nichts, SnCl_2 hemmt vollständig, Lävulinsäure stört nicht.

K. HINSBERG.

Druckfehlerberichtigungen.

In der Arbeit „W. IRION und E. MOOSMÜLLER, *Anwendung der Papierchromatographie zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs bei Hydrierungen*“ muß es in Bd. 140, S. 417 unter Abb. 1, Zeile 3 statt ϵ -Aminoönanthsäure heißen: ζ -Aminoönanthsäure und in Zeile 4 statt Äthylester von d: Äthylester von e. Unter Abb. 2, Zeile 3 muß statt ζ -Amino-n-capronsäure ϵ -Amino-n-capronsäure stehen.

In dem Referat „Zur Borsäurebestimmung in pflanzlichen und tierischen Produkten“ (W. OTTING), Bd. 140, S. 224, 6. Zeile ist der Satz „Jetzt erhitzt man . . . in Anspruch nehmen kann“ durch folgenden Text zu ersetzen: Jetzt erhitzt man vorsichtig, bis die Gasentwicklung aufhört. Dann läßt man abkühlen, gibt neuerlich 100–200 mg $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zu, erhitzt wieder, bis die Gasentwicklung aufhört und fährt in dieser Weise fort, bis die Lösung völlig farblos und frei von Kohlenstoff ist.

¹ J. biol. Chemistry 198, 297–303 (1952). Sloan-Kettering Inst. Cancer Res., New York.

² Mikrochemie 8, 4 (1930).